

# Herstellung und Charakterisierung des Sinterverhaltens von dünnen Schichten und Massivkörpern aus nanoskaligem Zinkoxid

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Akademischen Grades

**Doktor - Ingenieur**

(Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation von

**Dipl.-Ing. Markus König**

aus Lüdenscheid

Referent: Prof. Dr. Jürgen Rödel

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Dr. h. c. Ralf Riedel

Tag der Einreichung: 07. Januar 2011

Tag der Disputation: 31. März 2011

**Darmstadt 2011**

D17

FÜR PAPA.

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Menschen meinen herzlichen Dank aussprechen, ohne die diese Arbeit in der Form wohl nicht zustande gekommen wäre.

Zunächst bedanke ich mich bei Prof. Dr. Jürgen Rödel für die Ermöglichung und die Betreuung der Arbeit. Seine zielgerichtete und analytische Art bei der Entwicklung neuer Ideen waren mir immer eine große Hilfe. Ebenso möchte ich Dr. Ludwig Weiler und Dr. Olivier Guillon Dank sagen für viele fruchtbare und hilfreiche Unterstützungen aller Art, fachlich sowie kulinarisch.

Außerdem danke ich allen Beteiligten des MerckLabs, insbesondere Dr. Ralf Kügler und Dr. Sabine Renker, die sich stets in produktiver Weise für den Fortschritt der Arbeit eingesetzt haben. Der Austausch mit den Kollegen war für mich lehrreich und hat meinen Horizont erweitert. Die Zeit im Team habe ich sehr genossen.

Prof. Mark Hoffman von der University of New South Wales danke ich für die Gastfreundschaft und die Möglichkeit zur Durchführung der Eindruckversuche. Für die Unterstützung vor Ort danke ich Dr. Pranesh Dayal und Dr. Riu Ping Hoo. Graeme und Nicki Miller gebührt ein spezieller Dank für die Aufnahme in ihrem Haus und ihre herzliche Art, die meinen Aufenthalt zu einem unvergesslichen Erlebnis gemacht haben. Dr. Andreas Hönl vom IKTS in Dresden gilt mein Dank für die Präparation von Querschnitten.

Mein besonderer Dank gilt der Arbeitsgruppe NAW, in der ich seit meinem Studium großwerden durfte. In der familiären Atmosphäre habe ich mich immer gut aufgehoben gefühlt und neben produktiven fachlichen Gesprächen auch viele fröhliche Stunden abseits der Arbeit verlebt. Neben allen anderen möchte ich vor allem Silke, Julia, Johanna, Jochen, Daniel, Thorsten und J.-B. für die schöne Zeit und aufmunternde Kaffeerunden danken.

Danke an viele Freunde, die mir das Studium und die Promotion zu einem einzigartigen Lebensabschnitt haben werden lassen. Ich danke meiner Familie, allen voran meiner Mutter und meiner Schwester, für die jahrelange und bedingungslose Unterstützung während des Studiums, der Promotion und darüber hinaus. Danke Christina für Deine Liebe und Geduld. Deine Freude, Dein Zuspruch und Deine Begeisterung waren mir eine große Stütze auch in schwierigen Zeiten.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Zinkoxid - Anwendung, Eigenschaften und Herstellung . . . . .	3
2.1.1	Physikalische Eigenschaften . . . . .	4
2.1.2	Herstellung von partikulärem ZnO . . . . .	6
2.1.3	Dünne Schichten von Zinkoxid . . . . .	6
2.2	Sintern . . . . .	7
2.2.1	Triebkraft für das Sintern und Transport von Materie . . . . .	8
2.2.2	Verdichtung und Kornwachstum . . . . .	10
2.2.3	Sinterstadien . . . . .	10
2.2.3.1	Das Skalengesetz von Herring . . . . .	12
2.2.3.2	Analytische Sintermodelle für das Anfangsstadium . . . . .	14
2.2.3.3	Analytische Sintermodelle für das Zwischenstadium . . . . .	16
2.2.3.4	Analytische Sintermodelle für das Endstadium . . . . .	17
2.2.4	Sintern von nanoskaligen Pulvern . . . . .	17
2.2.5	Sintern von dünnen Schichten . . . . .	18
2.2.6	Sintern von Zinkoxid . . . . .	21
2.2.6.1	Nano- und mikrokristallines Zinkoxid . . . . .	22
2.2.6.2	Sintern von Zinkoxid im Anfangsstadium . . . . .	25
2.3	Druckbare Elektronik . . . . .	26
2.3.1	Organische Elektronik . . . . .	28
2.3.2	Anorganische Elektronik . . . . .	29
2.3.3	Gedruckte Elektronik aus Zinkoxid . . . . .	30
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>33</b>
3.1	Materialien und Probenpräparation . . . . .	33
3.1.1	$\mu$ -ZnO . . . . .	33
3.1.2	C16-ZnO . . . . .	35
3.2	Thermogravimetrie . . . . .	36
3.3	Gasadsorption . . . . .	36
3.3.1	Spezifische Oberfläche . . . . .	38

3.3.2	Messung und Probenpräparation . . . . .	39
3.3.2.1	C16-ZnO . . . . .	39
3.3.2.2	$\mu$ -ZnO . . . . .	39
3.4	Röntgenbeugung . . . . .	39
3.4.1	Raumtemperaturmessungen an gesinterten Proben . . . . .	40
3.4.2	Hochtemperaturmessungen . . . . .	40
3.5	Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	41
3.6	Dilatometrie . . . . .	42
3.7	Dichtebestimmung . . . . .	42
3.8	Gefügeanalyse . . . . .	42
3.9	Weißlichtinterferometrie . . . . .	43
3.10	Nanoindentation . . . . .	44
3.10.1	Experimentelle Grundlagen . . . . .	45
3.10.2	Die Last-Verschiebungskurve . . . . .	48
3.10.3	Bestimmung des Elastizitätsmoduls . . . . .	50
3.10.4	Probenvorbereitung und Messung . . . . .	52
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>53</b>
4.1	$\mu$ -ZnO . . . . .	53
4.1.1	Thermisches Zersetzungsverhalten . . . . .	53
4.1.2	Verdichtung . . . . .	55
4.1.3	Gefügeentwicklung . . . . .	58
4.1.4	Gefügeanalyse . . . . .	65
4.2	C16-ZnO . . . . .	70
4.2.1	Thermisches Zersetzungsverhalten . . . . .	70
4.2.2	Phasenanalyse . . . . .	73
4.2.3	Elastizitätsmodul dünner Schichten . . . . .	76
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>87</b>
5.1	$\mu$ -ZnO . . . . .	88
5.1.1	Sintern in Agglomeraten . . . . .	89
5.1.2	Sintern zwischen den Agglomeraten und Umordnung . . . . .	93
5.1.3	Sintern des homogenisierten Gefüges . . . . .	98
5.2	C16-ZnO . . . . .	100
5.2.1	Sinterverhalten des Pulvers . . . . .	100
5.2.2	Mechanische Eigenschaften dünner Schichten . . . . .	103
5.2.3	Phasenanalyse . . . . .	106
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>111</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>115</b>

---

<b>Lebenslauf</b>	<b>i</b>
<b>Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge</b>	<b>ii</b>
<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	<b>iii</b>





# Abbildungsverzeichnis

2.1	Wurtzitstruktur des Zinkoxids. . . . .	5
2.2	Dihedralwinkel $\Psi$ im Tripelpunkt zwischen Korngrenze und Poren- oberfläche. . . . .	9
2.3	Darstellung der sechs Pfade für Materialtransport in einem verein- fachten Drei-Kugel-Modell. . . . .	11
2.4	Schematische Darstellung der Verdichtungskurve eines Formkörpers mit der Zeit. Zusätzlich sind die drei Sinterstadien angegeben. . . .	11
2.5	Zwei-Teilchen-Modell zur Beschreibung des Anfangsstadiums des Sin- terns. . . . .	14
2.6	Schematische Darstellung einer dünnen Schicht auf einem steifen Substrat. Das Koordinatensystem ist über die Parameter $x$ , $y$ und $z$ definiert. . . . .	19
2.7	Vergleich der Verdichtungskurven von nanokristallinem, submikro- kristallinem und mikrokristallinem Zinkoxid. . . . .	23
2.8	Schematischer Aufbau eines „bottom gate - bottom contact“- und eines „top gate - bottom contact“- Dünnschichtfeldeffekttransistors.	27
3.1	Zincacetylacetonat . . . . .	34
3.2	Gasdruckfiltrationsbehälter zur Herstellung von Massivproben aus der Suspension. . . . .	35
3.3	Schematische Darstellung einer Typ-IV-Isotherme. Die für die Aus- wertung relevanten Bereiche des relativen Drucks sind unterlegt. . .	38
3.4	Schematischer Strahlengang in einem Weißlichtinterferometer. . . .	44
3.5	Schematische Darstellung einer sphäro-konischen Indenterspitze. . .	47
3.6	Typische Last-Verschiebungskurve für einen Belastungszyklus der Nanoindentation. . . . .	48
3.7	Schematische Last-Verschiebungskurven für verschiedene Materialien.	49
4.1	Ergebnisse der Thermogravimetrie mit simultaner Massenspektro- skopie. . . . .	54
4.2	Ergebnisse der dynamischen Differenzkalorimetrie dargestellt zusam- men mit der Thermogravimetrie. . . . .	55

4.3	Spezifische Oberfläche für druckfiltrierte Presslinge nach jeweils 1 h Sintern. . . . .	56
4.4	Verdichtungsverhalten druckfiltrierter Massivkörper von $\mu$ -ZnO. . .	57
4.5	TEM-Aufnahmen von Partikeln a), b) nach der Synthese und c), d) nach der Wärmebehandlung von 1 h bei 500°C. . . . .	59
4.6	REM-Aufnahmen von Pulverpartikeln nach der Synthese a) in der Aufsicht und b) im Querschnitt. . . . .	60
4.7	REM-Aufnahmen von Probenquerschnitten nach dem Sintern für jeweils 1 h. . . . .	61
4.8	REM-Aufnahme vom Massivkörper im Querschnitt nach einer Temperaturbehandlung von 4 h bei 600°C. . . . .	63
4.9	REM-Aufnahmen von Probenquerschnitten an Massivproben nach dem Sintern für jeweils 4 h. . . . .	64
4.10	Diffraktogramme der Hochtemperaturrentgenmessung. . . . .	66
4.11	Flächenintensitäten der {100}-, {002}-, und {011}-Reflexe während des Aufheizens sowie nach einer Haltezeit von 1 h. . . . .	67
4.12	Porenflächenverteilung aus der Gefügeanalyse nach der Schwellwertmethode. . . . .	69
4.13	Korngröße als Funktion der relativen Dichte nach 1 h und 4 h Haltezeit. . . . .	70
4.14	Relative Masse als Funktion der Temperatur für C16-ZnO. . . . .	71
4.15	Isothermen für die Stickstoffadsorption an C16-ZnO. . . . .	72
4.16	Spezifische Oberfläche $S_m$ und entsprechender Partikeldurchmesser $D$ als Funktion der Sintertemperatur bei einer Haltezeit von 1 h. . .	73
4.17	Röntgendiffraktogramme für Schichten, die für 1 h bei der jeweiligen Temperatur gesintert wurden. . . . .	74
4.18	Hochtemperaturrentgendiffraktogramme einer Pulverprobe von C16-ZnO. . . . .	75
4.19	Typische Schar von Last-Verschiebungskurven mit Lasten von 100 $\mu$ N bis 1600 $\mu$ N am Beispiel einer Probe, die für 1 h bei 500°C ausgelagert wurde. . . . .	77
4.20	Elektronenmikroskopische Aufsichten auf Schichten nach einer Wärmebehandlung bei 500, 700 und 1000°C. . . . .	79
4.21	Der reduzierte E-Modul als Ergebnis der Indentationsversuche für isochrones Sintern. . . . .	81
4.22	Der reduzierte E-Modul als Ergebnis der Indentationsversuche für isothermes Sintern. . . . .	82
4.23	Daten und Fits zu der Exponential- und der Gao-Funktion für isochrones und isothermes Sintern. . . . .	83
4.24	Reduzierte E-Moduln für isochrones und isothermes Sintern. . . . .	84

---

5.1	Schematische Darstellung der Gefügeentwicklung der hierarchisch geordneten ZnO-Nanopartikel während des Sinterns. . . . .	97
5.2	Phasendiagramm von ZnO und SiO <sub>2</sub> . . . . .	107



# Tabellenverzeichnis

2.1	Exponenten $m$ und $n$ zur Abhängigkeit der Verdichtungs- bzw. Kornwachstumsraten von der Korngröße für die Diffusionsmechanismen.	13
2.2	Geometrische Parameter für das Zwei-Teilchen-Modell im Anfangsstadium des Sinterns. . . . .	15
2.3	Werte für $m$ und $n$ zu den Gleichungen 2.6 und 2.7 für verschiedene Diffusionspfade für das Anfangsstadium des Sinterns. . . . .	15
3.1	Einteilung der Porosität nach IUPAC. . . . .	37
3.2	Einteilung der Proben aus $\text{Zn}(\text{acac})_2$ in Chargen und Angabe der aufeinander folgenden Sintertemperaturen für jeweils 1 h Haltezeit. .	40
4.1	Dichten nach dem Sintern für $\mu\text{-ZnO}$ . . . . .	58
4.2	Kristallitgrößen $G$ bestimmt aus der Röntgenreflexverbreiterung entlang der kristallographischen [100]- und [002]-Richtungen vor und nach der Temperaturbehandlung für 1 h bei 500 °C. . . . .	65
4.3	Schichtdicken nach isochroner Temperaturbehandlung. . . . .	78
5.1	Spezifische Oberflächen aus der Gasadsorption im Vergleich zu früheren Untersuchungen. . . . .	89



# Kapitel 1

## Einleitung

Elektronische Bauteile sind allgegenwärtige Begleiter des täglichen Lebens. Eine stetig fortschreitende Technisierung stellt ständig neue Anforderungen an Technologien und Materialien, um bestehende Anwendungen zu verbessern oder um neue Anwendungsfelder zu erschließen. Neben komplexen elektronischen Schaltungen besteht eine immer stärker zunehmende Nachfrage nach einfachen Bauteilen mit geringen Anforderungen an die elektronische Leistungsfähigkeit. Es werden neue Prozesstechniken und Materialsysteme verlangt, die eine kostengünstige Produktion großer Stückzahlen niedrigpreisiger Bauteile ermöglichen.

Organische Halbleitermaterialien bieten für viele Anwendungen interessante Eigenschaften. Ebenso lassen sie sich großtechnisch sehr kostengünstig mit konventionellen Druckverfahren verarbeiten und erlauben den Einsatz flexibler Substrate. Problematisch sind allerdings die kostspielige Synthese sowie eine ungünstige Anfälligkeit gegen Umwelteinflüsse, wodurch die Zuverlässigkeit und die Haltbarkeit beeinträchtigt werden. Anorganische Halbleitermaterialien bieten hier eine attraktive Alternative, wenn einfache Dünnschichtbauteile statt mit teuren Vakuummethoden ebenso mittels Druckverfahren verarbeitet werden.

Der Einsatz von Zinkoxidnanopartikeln in Dünnschichttransistoren wurde bereits erfolgreich demonstriert [1, 2] und stellt eine attraktive Möglichkeit dar, einfache Elektronik mittels kostengünstiger Druckverfahren herzustellen. Eine Schwierigkeit bei der Verarbeitung von Nanopartikeln liegt in der hohen Tendenz zur Agglomeration, die meist bereits während der Synthese auftritt. Sowohl während der Verarbeitung als auch für die Nachbehandlung spielt der Agglomerationsgrad daher eine wichtige Rolle.

Ein entscheidender Prozessschritt besteht in der thermischen Nachbehandlung der nanoskaligen Partikel im Anschluss an die Formgebung. Durch die Einwirkung der thermischen Energie wird sowohl die Funktionalität als auch die mechanische Integrität eingestellt. Das Gefüge der Partikelpackung hat einen hohen Einfluss

auf die Funktion des Bauteils, so dass das Verständnis der Prozesse bezüglich der Änderungen des Gefüges während der thermischen Behandlung von Zinkoxid Nanopartikeln wichtig ist, um die Eigenschaften des Materialsystems effektiv für das Bauteil nutzen zu können.

In der vorliegenden Arbeit werden zwei verschiedene Materialsysteme von Zinkoxid aus einer nasschemischen Synthese untersucht.

- Ein System besteht aus agglomerierten Zinkoxidnanopartikeln, deren Packung eine hierarchische Ordnung aufweist. Es wird das Sinterverhalten des Materials in einem Massivkörper untersucht.
- Das zweite Materialsystem besteht aus isolierten Zinkoxidnanopartikeln mit einer Stabilisierung. Aus einer stabilen Suspension der Partikel in einem organischen Lösungsmittel werden dünne Schichten hergestellt und das Verhalten nach thermischer Behandlung charakterisiert.

Das Augenmerk der Untersuchungen gilt dem Verständnis des Sinterverhaltens von Zinkoxidnanopartikeln in Agglomeraten und in dünnen Schichten aus stabilisierten Partikeln. Zur Darstellung der Gefügeentwicklung der Agglomerate ist es nötig, detaillierte Einblicke in den Gefügebau zu erhalten. Die Entwicklungen innerhalb der dünnen Schichten nach Temperaturbehandlung hingegen werden auf indirektem Weg durch Betrachtung von Eigenschaftsänderungen adressiert.



# Kapitel 2

## Grundlagen

### 2.1 Zinkoxid - Anwendung, Eigenschaften und Herstellung

Zinkoxid ist seit Jahrzehnten aufgrund seiner vielfältigen und interessanten Merkmale Gegenstand der Forschung. Die große Bandbreite der attraktiven Eigenschaften sowie eine gute Verfügbarkeit qualifizieren Zinkoxid für unterschiedlichste Anwendungen. Nachdem die Forschungsaktivitäten seit den 80 und 90er Jahren weitgehend rückläufig waren, gibt es seit spätestens Anfang der 2000er Jahre wieder ein vermehrtes Interesse an diesem Material. Dieser Aufschwung ist in erster Linie der Anwendung in transparenten elektronischen Bauteilen und in der Optoelektronik geschuldet, wo dotiertes Zinkoxid eine leistungsfähige und kostengünstige Alternative zu den bekannten Halbleitermaterialsystemen darstellt [3].

Neben dem Feld der elektronischen und optoelektronischen Anwendungen findet Zinkoxid in weiteren Bereichen Verwendung. Der Großteil des weltweiten Zinkoxidbedarfs wird in der Gummi- sowie in der Zementherstellung benötigt. Es unterstützt den Vulkanisierungsprozess und ist wegen der hohen thermischen Leitfähigkeit hilfreich beim Abtransport der durch Walkarbeit entstehenden Wärme. Als Zugabe im Zement wirkt sich Zinkoxid positiv auf die Beständigkeit gegen Wasser sowie die Verarbeitungszeit aus. Wegen seiner antibakteriellen und entzündungshemmenden Wirkung wird es darüber hinaus in der Arzneimittelindustrie eingesetzt. Zinkoxid ist ebenso in Kosmetika sowie in Sonnenschutzmitteln als UV-Blocker weit verbreitet. Auch in Düngemitteln und als Ergänzungsmittel in tierischer und menschlicher Nahrung wird Zinkoxid eingesetzt. Schon in den 1920er Jahren unterstützte Zinkoxid die Synthese von Methanol, und es stellt bis heute ein wichtiges Katalysatormaterial in der chemischen Industrie.

Zinkoxid ist ein II-VI Halbleiter mit einer direkten Bandlücke von 3,3 eV [4]. Das Material absorbiert Licht im ultravioletten Bereich und weist Transmission im

sichtbaren Spektralbereich auf. Neben dem Einsatz als UV-Blocker wird Zinkoxid außerdem als Lichtemitter in optoelektronischen Bauteilen verwendet. So gilt es als viel versprechendes Material für die Emission von UV- und blauem Licht und wird bereits in blauen Leuchtdioden eingesetzt. In stöchiometrischer Zusammensetzung ist Zinkoxid bei Raumtemperatur elektrisch isolierend. Meist liegt ein leichter Zinküberschuss und damit eine erhöhte Ladungsträgerkonzentration im Vergleich zum stöchiometrischen Material vor. Durch Donatordotierung, vorwiegend mit Elementen der dritten Hauptgruppe wie Aluminium, Gallium oder Indium kann die elektrische Leitfähigkeit über weite Bereiche eingestellt werden. Zinkoxid bietet somit eine kostengünstige Alternative zum Materialsystem Indium-Zinnoxid für die Kontaktierung von Flüssigkristallbildschirmen und Solarzellen [5]. Die halbleitenden Eigenschaften werden in transparenten Dünnschichttransistoren genutzt, die üblicherweise durch Vakuumprozesse hergestellt werden [6]. Neuere Forschungsaktivitäten befassen sich mit der Druckbarkeit von funktionellen Zinkoxidschichten als kostengünstige und langzeitstabile Alternative sowohl zu organischer als auch zu klassischer Elektronik auf der Basis von Silizium [7, 8].

Bei Gassensoren, einem Spezialfall der Transistoren, wird die Abhängigkeit der Oberflächenleitfähigkeit von adsorbierten Molekülen ausgenutzt. Hier stellt Zinkoxid insbesondere wegen der vielfältigen Nanostrukturen ein attraktives Material dar, das sich schon in der Anwendung befindet und intensiv erforscht wird [9–11].

Dicke Schichten von Zinkoxid im Bereich von einigen Mikrometern finden Anwendung als Überspannungsschutz in Varistoren. In Kombination mit weiteren Metalloxiden werden die Korngrenzen modifiziert, so dass die nichtlineare Strom-Spannungscharakteristik zur Begrenzung von Spannungsüberschlägen genutzt werden kann [12].

Zinkoxid bedient aufgrund seiner piezoelektrischen Eigenschaften auch Anwendungen im Bereich druckempfindlicher Sensoren oder Signalgeber, die beispielsweise in Rasterkraftmikroskopen [13] oder in Generatoren für akustische Oberflächenwellen eingesetzt werden [14].

### 2.1.1 Physikalische Eigenschaften

Neben der bei Umgebungsbedingungen thermodynamisch stabilen Wurtzitstruktur (siehe Abbildung 2.1) sind für Zinkoxid zwei weitere Kristallstrukturen bekannt. Die Zinkblendestruktur kann nur durch Wachstum auf kubischen Substraten realisiert werden. Für die Stabilisierung der Steinsalzkongfiguration sind hohe Drücke von etwa 10 GPa nötig.

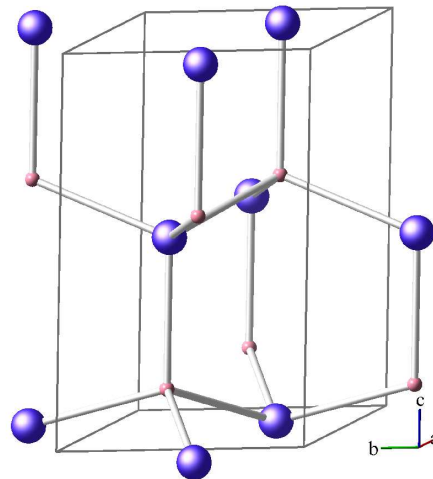


Abbildung 2.1: Wurtzitstruktur des Zinkoxids. Die großen Kugeln stellen die Zinkatome, die kleinen Kugeln stellen die Sauerstoffatome dar.

Das Wurtzitgitter besitzt eine hexagonale Einheitszelle mit der Stapelfolge ABAB. Jede der Ebenen A und B besteht aus jeweils einer Ebene gleicher Ionen  $\text{Zn}^{2+}$  bzw.  $\text{O}^{2-}$  in abwechselnder Reihenfolge. Innerhalb der Ebenen sind die Ionen der gleichen Sorte jeweils hexagonal dicht gepackt. Es handelt sich also um zwei ineinander gestellte, hexagonal dicht gepackte Gitter für Zn und O. Jedes Atom der einen Sorte ist tetraedisch von vier Ionen der jeweils anderen Sorte umgeben.

Die Einheitszelle kann durch die Gitterparameter  $a$  und  $c$  beschrieben werden, dabei stellen  $a$  die Gitterkonstante der Basalebene und  $c$  die Konstante senkrecht dazu dar. Für Zinkoxid betragen die Gitterkonstanten  $a = 3,249\text{\AA}$  und  $c = 5,206\text{\AA}$ , das  $c/a$ -Verhältnis ergibt sich entsprechend zu 1,6 [15]. Im Vergleich zum idealen Wurtzit ist das  $c/a$ -Verhältnis für Zinkoxid leicht verringert. Die Abweichung wird der Ionizität und der Existenz freier Ladung zugeschrieben, wodurch eine Zunahme der Gitterparameter bewirkt wird. Defekte wie Zinkionen auf Zwischengitterplätzen oder Sauerstoffleerstellen tragen ebenfalls zu einer Abweichung bei.

Zinkoxid besitzt eine theoretische Dichte von  $5,606\text{ g/cm}^3$  und eine Ionizität von 0,616. Die Sublimationstemperatur liegt bei  $1975^\circ\text{C}$ . Der Elastizitätsmodul<sup>1</sup> von Zinkoxid beträgt  $111,2\text{ GPa}$ , und die Härte wird mit  $5\text{ GPa}$  angegeben [16]. Weitere charakteristische Kennwerte für elektronische Anwendungen sind die Elektronenmobilität von  $205\text{ cm}^2/\text{Vs}$  und Ladungsträgerkonzentration von  $6 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-3}$  bei Raumtemperatur für einkristallines, über Gasphasentransport hergestelltes Zinkoxid.

<sup>1</sup> bestimmt per Nanoindentation an polykristallinen Proben

### 2.1.2 Herstellung von partikulärem ZnO

Zur Herstellung von Zinkoxid kommen verschiedene Methoden zum Einsatz. Dabei ist zu unterscheiden zwischen partikulärem Zinkoxid, das in weiteren Verfahrensschritten zu Massivkörpern verarbeitet wird, sowie dünnen Schichten, die in aller Regel vor allem in funktionellen Anwendungen zu finden sind.

Im großtechnischen Maßstab wird partikuläres Zinkoxid durch Oxidation von Zinkdampf an Luft erhalten. Der Zinkdampf kann dabei im direkten Verfahren bei der Reduktion des Erzes oder im indirekten Verfahren durch Verdampfen von Zink entstehen. Darüber hinaus gibt es eine Vielzahl von nasschemischen Reaktionen, bei denen Zinkoxid aus wässrigen oder organischen Lösungen gewonnen wird. Das partikuläre Material entsteht überwiegend durch thermische oder strahlungsinduzierte Zersetzung von Zinksalzen wie beispielsweise Zinkacetat oder Zinkchlorid. Zur Weiterverarbeitung der Partikel in Suspensionen werden langkettige Kohlenwasserstoffe hinzugefügt, die als sterische Stabilisatoren auf der Oberfläche der Partikel adsorbieren und damit die Agglomeration verhindern [17].

Eine Besonderheit stellt die große Formvielfalt von Zinkoxidnanostrukturen dar, die zu einem Großteil mittels Vakuumprozessen gewonnen werden [14,18]. Hier kann über die Wahl der Parameter wie Sauerstoffpartialdruck, Temperatur und Auswahl der Ausgangsstoffe das Wachstum entlang einer definierten Richtung bevorzugt werden. Beispielhaft sind hier Gastransporttechniken, chemische Gasphasensynthese (CVS) und die Synthese nach der „Vapour-Liquid-Solid“-Methode (VLS) genannt. Außerdem können bestimmte Wachstumsrichtungen in der nasschemischen Synthese durch Adsorption von Molekülen nur auf Oberflächen bestimmter kristallographischer Orientierung gesteuert werden. Mit Hilfe dieser Verfahren lassen sich eindimensionale Whisker und Fasern für gute elektrische Transporteigenschaften ebenso realisieren wie büschelartige Strukturen mit einer sehr hohen spezifischen Oberfläche beispielsweise für die Anwendung in der Sensorik. Spiral- und helixartige Formen sind besonders interessant, um unter Ausnutzung der piezoelektrischen Eigenschaften des Zinkoxids elektromechanische Bauteile auf mikroskopischer Skala zu realisieren. Die Vielzahl möglicher Formen mit ihrer Herstellung und ihren Eigenschaften wird derzeit mit großem Eifer erforscht. Das Ziel ist dabei, eine Grundlage für zukünftige Anwendungen in den Feldern der Optoelektronik, Sensorik sowie der Biomedizin zu finden.

### 2.1.3 Dünne Schichten von Zinkoxid

Dünne Schichten, wie sie in den meisten elektronischen Bauteilen Verwendung finden, zählen zu den technologisch wichtigen Einsatzgebieten von Zinkoxid. Die üb-

lichen Schichtdicken variieren dabei je nach Anwendung zwischen wenigen bis zu einigen 100 nm.

Die großflächige Beschichtung von transparenten Substraten für die Anwendung als leitfähiges, transparentes Oxid (TCO<sup>2</sup>) wird mittels Kathodenzerstäuben (Magnetronsputtering) realisiert. Dünne Schichten werden außerdem durch Sol-Gel-Verfahren oder andere nasschemische Methoden sowie über thermisches Verdampfen hergestellt. Von besonderem Interesse für optoelektronische Anwendungen sind epitaktische Schichten, die über Molekularstrahlepitaxie (MBE), metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE<sup>3</sup>) oder gepulste Laserdeposition gewachsen werden. Auf Substraten mit entsprechend passenden Gitterkonstanten lassen sich somit qualitativ hochwertige Schichten erzeugen. Der hohe Grad der Selbstorganisation von Zinkoxid führt leicht zu Nanostrukturen wie Nanoröhren oder -säulen, die interessante physikalische Eigenschaften aufweisen. Die Strukturen entstanden bei früheren Untersuchungen zum Schichtwachstum in Vakuumprozessen eher zufällig und waren unerwünscht, bis die positiven Eigenschaften als Gewinn in neuen Anwendungsfeldern wie den nanoskaligen elektromechanischen Bauteilen erkannt wurden [15].

Neueste Entwicklungen befassen sich mit der Druckbarkeit von Zinkoxid zur kostengünstigen Produktion von elektronischen Bauteilen im großen Maßstab. Durch die Verwendung von Metalloxiden sollen die Nachteile der organischen Materialien im Bezug auf Beständigkeit und Leistungsfähigkeit, besonders aber im Hinblick auf Wirtschaftlichkeit übertroffen werden. Erste Ergebnisse zeigen, dass für gedrucktes Zinkoxid noch prozesstechnische Probleme gelöst werden müssen. Die bisher erhaltenen Daten stimmen jedoch positiv und zeigen das Potential gegenüber organischen Materialien [8, 19].

## 2.2 Sintern

Keramische Bauteile werden überwiegend durch Kompaktierung von Pulvern hergestellt, die entweder trocken gepresst oder unter Zuhilfenahme von Flüssigkeiten als plastische Massen in die gewünschte Form gebracht werden. Nach der Formgebung und dem Trocknen stellen die Verdichtung und Verfestigung des Bauteils unter Wärmezufuhr den entscheidenden Schritt zur Einstellung der gewünschten Eigenschaften dar. Dieser Prozess wird als Sintern bezeichnet. Ziel des Sinterns ist die Verdichtung des Formkörpers durch Eliminierung der Porosität bei Temperaturen

---

<sup>2</sup> Transparent Conductive Oxide    <sup>3</sup> Metal Oxide Vapor Phase Epitaxy

unterhalb der Schmelztemperatur. Grundsätzlich kann das Sintern in Festkörpersintern und Flüssigphasensintern unterschieden werden. Während beim Festkörpersintern alle Prozesse in der festen Phase stattfinden, tritt beim Flüssigphasensintern eine flüssige Phase auf. Diese begünstigt im Allgemeinen den Materialtransport und damit das Sintern.

Durch die Wahl der materialabhängigen Parameter wie chemische Zusammensetzung, Partikelgröße, -verteilung und -morphologie sowie des Agglomerationsgrads können die Eigenschaften des gesinterten Körpers in weiten Bereichen beeinflusst werden. Daneben sind Prozessparameter wie die Temperatur, die Zeit, die Atmosphäre, der Druck sowie die Temperaturführung entscheidend für die resultierenden Eigenschaften des zu sinternden Körpers.

### 2.2.1 Triebkraft für das Sintern und Transport von Materie

Die Triebkraft für die Verdichtung erklärt sich durch das Bestreben eines porösen Körpers zur Verringerung der gesamten Grenz- bzw. Oberflächenenergie  $E = \gamma A$ . Diese setzt sich zusammen aus der spezifischen Grenz- bzw. Oberflächenenergie  $\gamma_{gb}A_{gb}$  bzw.  $\gamma_{sv}A_{sv}$ . Änderungen der Grenz- und Oberflächenenergien während des Sinterns wirken sich also wie in Gleichung 2.1 beschrieben auf die Gesamtenergie aus.

$$\Delta E = \Delta(\gamma_{sv}A_{sv}) + \Delta(\gamma_{gb}A_{gb}) \quad (2.1)$$

In aller Regel strebt jedes System zu einem provisorischen Gleichgewichtszustand, in dem die Energieänderung  $\Delta E$  gleich Null ist und sich die Grenz- und Oberflächenenergie im Gleichgewicht befinden. Während der Verdichtung wird der Energiegewinn durch Minimierung der Grenzflächenenergie  $\gamma_{gb}$  teilweise in die Schaffung von Korngrenzen  $A_{gb}$  umgesetzt. Die Reduktion der Gesamtoberfläche  $A$  resultiert im Wachstum sowohl von Körnern ( $\gamma_{gb}$ ) als auch von Poren ( $\gamma_{sv}$ ). Diese beiden Prozesse werden zusammenfassend als Vergrößerung bezeichnet.

Beim Sintern bestimmt die Verteilung von Körnern und Poren und damit das Gefüge die Eigenschaften des porösen Formkörpers. Während des Sinterns stehen die Verdichtung und das Kornwachstum in Konkurrenz. Vor allem bei hohen Temperaturen und Dichten wird die Gesamtgrenzflächenenergie außer durch Verdichtung durch Vergrößerung erniedrigt. Durch geeignete Wahl der Material- und Prozessparameter kann in gewissen Grenzen Einfluss auf die Entwicklung des Gefüges genommen werden.

Das Korn- bzw. Porenwachstum tritt in Folge von Unterschieden im chemischen Potential auf. Die Krümmung der Grenzfläche entweder zwischen zwei Körnern (fest-fest) oder zwischen Korn und Pore (fest-gasförmig) ist dabei antiproportional zur Oberflächenenergie. In der ungeordneten Korngrenze haben Atome oder Ionen das Bestreben sich von der konvexen hin zur energetisch günstigeren konkaven Fläche zu bewegen. Folglich wandert die Korngrenze hin zum Mittelpunkt ihrer Krümmung. Bedingt durch die unterschiedlichen Krümmungsradien der Oberfläche wachsen dabei die größeren Körner auf Kosten der kleineren.

Für Poren, die sich an Tripelpunkten zwischen drei einander berührenden Körnern befinden, lässt sich ein energetisches Gleichgewicht zwischen den Grenz- und Oberflächen aufstellen (siehe Abbildung 2.2). Die Oberflächenenergie zwischen der fest-fest-Phasengrenze, also die Korngrenzenenergie  $\gamma_{gb}$  liegt in der Ebene der Korngrenze, während die Oberflächenenergie  $\gamma_{sv}$  tangentiell zur fest-gasförmig-Grenzfläche zwischen Korn und Pore betrachtet wird. Der Dihedralwinkel  $\Psi$  beschreibt die Verhältnisse zwischen der Grenz- und der Oberflächenenergie gemäß der Gleichung 2.2.

$$\gamma_{gb} = 2\gamma_{sv}\cos\frac{\Psi}{2} \quad (2.2)$$

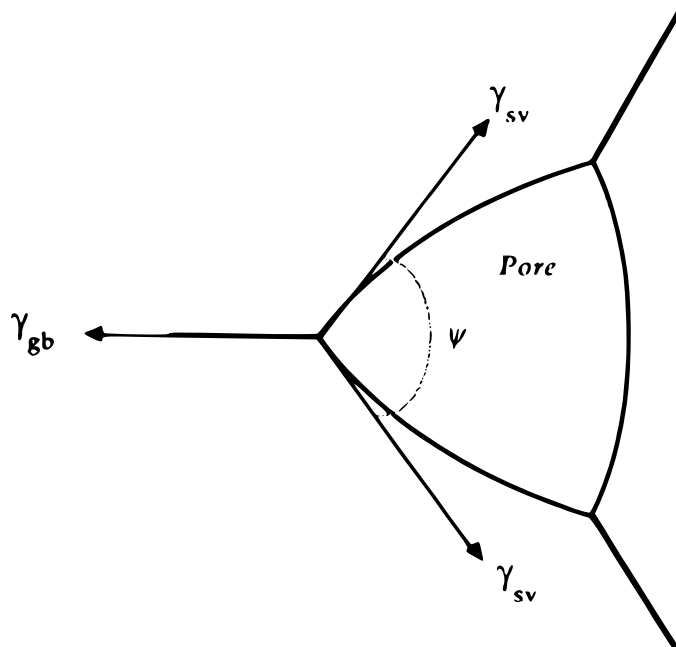


Abbildung 2.2: Im Tripelpunkt von Korngrenze mit der Porenoberfläche beschreibt der Dihedralwinkel  $\Psi$  das Verhältnis zwischen der Korngrenzenergie  $\gamma_{gb}$  und der Oberflächenenergie  $\gamma_{sv}$ . (aus [20])



### 2.2.2 Verdichtung und Kornwachstum

Die Kenntnis und das Verständnis der beim Sintern auftretenden Mechanismen sowie ihre Abhängigkeit von den Prozessbedingungen ist erforderlich, um die gewünschten optischen, elektrischen, thermischen oder mechanischen Eigenschaften zu erhalten. Beim Sintern eines Formkörpers kommt es zu Materialtransport durch Diffusion. Lokale Unterschiede im chemischen Potential führen bei einer ausreichenden, meist thermischen Aktivierung zur Diffusion von Atomen auf bestimmten Pfaden entlang der Oberfläche, der Korngrenze oder durch das Kristallgitter. Es wird dabei zwischen verdichtenden und nicht verdichtenden Pfaden unterschieden.

In Abbildung 2.3 sind schematisch drei sphärische kristalline Partikel in Kontakt zusammen mit den möglichen Sinterpfaden dargestellt. Die Transportpfade 1, 2 und 3 tragen zur Halsbildung, nicht aber zur Verdichtung bei. Pfad 1 beschreibt den diffusiven Transport entlang der Oberfläche, Pfad 2 stellt die Diffusion durch das Gitter dar. Die Verdampfung von Materie an der Oberfläche und die anschließende Kondensation an der Kontaktfläche zwischen den Körnern trägt ebenfalls zur Halsbildung bei (Pfad 3). Bei Diffusion aus der Korngrenze hin zur Oberfläche entweder entlang der Korngrenze (Pfad 4) oder durch das Gitter (Pfad 5) kommt es zu einer Annäherung der Partikelschwerpunkte und damit zur Verdichtung. Pfad 6 beschreibt das plastische Fließen durch Versetzungsgleiten. Dieser Mechanismus trägt zur Verdichtung bei, ist aber für keramische Materialien in den meisten Fällen zu vernachlässigen.

Jedem Transportmechanismus und -pfad und jeder diffundierenden Spezies ist ein Diffusionskoeffizient zuzuordnen, dessen thermische Aktivierungsenergien sich stark voneinander unterscheiden können. Bei ionischen Verbindungen muss zudem der Erhalt der Stöchiometrie und der Ladungsneutralität berücksichtigt werden. Die Geschwindigkeit der Verdichtung wird von der langsamsten Spezies auf dem schnellsten Diffusionspfad vorgegeben.

### 2.2.3 Sinterstadien

Beim Sintern lassen sich nach Coble drei aufeinander folgende Stadien unterscheiden [20]. Es wird zwischen Anfangsstadium, Zwischenstadium und Endstadium unterschieden. Jedes Stadium umfasst einen Dichtebereich, in dem das Gefüge des Formkörpers charakteristische Merkmale aufweist. Der Verlauf der Dichte über der Zeit für einen sinternden Formkörper mit der Einteilung in die drei Sinterstadien ist in Abbildung 2.4 dargestellt.



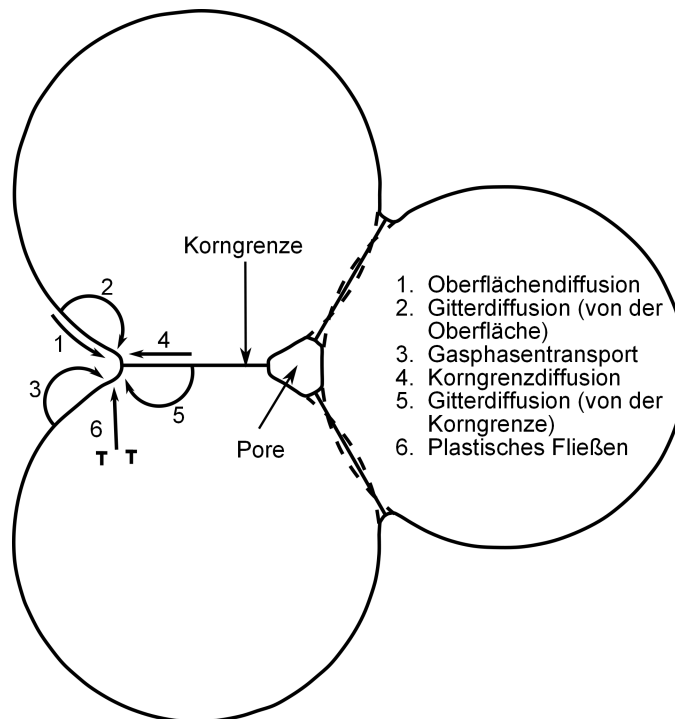


Abbildung 2.3: Darstellung der sechs Pfade für Materialtransport in einem vereinfachten Drei-Kugel-Modell: Pfad 1: Oberflächendiffusion, Pfad 2: Gitterdiffusion von der Oberfläche, Pfad 3: Transport durch die Gasphase, Verdampfung und Kondensation, Pfad 4: Korngrenzdiffusion, Pfad 5: Gitterdiffusion von der Korngrenze, Pfad 6: plastisches Fließen (aus [20]).

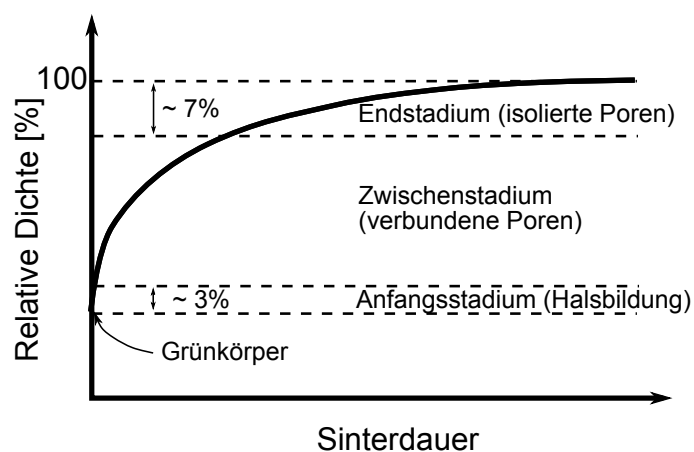


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Verdichtungskurve eines Formkörpers mit der Zeit. Zusätzlich sind die drei Sinterstadien angegeben (aus [21]).

Die Entwicklung eines Modellgefüges während der Sinterstadien wurde zuerst von Coble dargestellt [22]. Im Anfangsstadium kommt es durch Diffusion, Gasphasentransport, plastisches oder viskoses Fließen zur Ausbildung von Sinterhälsen an den Kontaktstellen der Partikel. Große Unterschiede in der Oberflächenkrümmung werden ausgeglichen, während mit der Halsbildung die relative Dichte bis etwa 65 % der theoretischen Dichte (TD) zunimmt.

Die Gestalt der Poren ändert sich aufgrund der Unterschiede der Ober- und Grenzflächenenergien. Zu Beginn des Zwischenstadiums haben die Poren ihre Gleichgewichtsform erreicht und sind zunächst durch Porenkanäle miteinander verbunden; das Gefüge besitzt folglich eine offene Porosität. Im weiteren Verlauf der Verdichtung wird Masse zu den Poren hin transportiert. Es kommt zum Auffüllen der Porosität mit Material und damit zur Verdichtung des Formkörpers. Dabei können Poren vom Porennetzwerk isoliert werden, und es entsteht eine geschlossene Porosität. Gleichzeitig kann Kornwachstum auftreten, bei dem durch Abbau der Grenzflächen die Gesamtenergie erniedrigt wird. Das Zwischenstadium macht den Hauptteil des Sinterprozesses aus und wird begrenzt vom Auftreten der geschlossenen Porosität bei einer relativen Dichte von etwa 90 %.

Im Endstadium wird im einfachsten Fall die restliche Porosität durch Auffüllen der Poren eliminiert, die bevorzugt an Tripelpunkten zurückbleiben. Der Formkörper kann dann vollständig verdichten. Oft liegen Poren allerdings auch isoliert an Korngrenzen oder in Körnern vor. Dies geschieht durch ein schnelles Kornwachstum, bei dem die Mobilität der Korngrenze die langsame Beweglichkeit der Poren übersteigt und diese deshalb nicht mit der Korngrenze mitgeführt werden können [23]. Zum Abbau der Porosität muss die Diffusion durch das Gitter stattfinden. In den meisten Fällen ist die Korngrenzdiffusion, die in Kornwachstum resultiert, energetisch begünstigt, so dass es vor allem kurz vor Erreichen der theoretischen Dichte bevorzugt zu Kornwachstum kommt. Grobkörnige Gefüge sind für ein technisches Produkt meist nicht erwünscht. Es wird daher oft versucht die Prozessführung so zu gestalten, dass dichte Formkörper mit möglichst geringer Korngröße erhalten werden.

### 2.2.3.1 Das Skalengesetz von Herring

Das Skalengesetz von Herring illustriert vor allem den Einfluss der Partikelgröße auf das Sinterverhalten sehr anschaulich [24]. Im Vergleich zu den analytischen Modellen wird hier keine bestimmte Partikelgeometrie oder -anordnung vorausgesetzt. Die grundlegenden Annahmen sind zum einen, dass die Korngröße des Systems konstant bleibt. Zum anderen sollen die betrachteten Systeme geometrisch ähnlich zueinander

sein, sich also nur durch die Abmessungen voneinander unterscheiden. In diesem Fall kann ein Proportionalitätsfaktor  $\lambda$  die Beziehung der Systeme gemäß Gleichung 2.3 beschreiben.

$$(\text{lineare Abmessung})_1 = \lambda (\text{lineare Abmessung})_2 \quad (2.3)$$

Obwohl der Fall, dass kein Kornwachstum stattfindet praktisch nur im Anfangsstadium gilt, bietet das Skalengesetz eine gute und wichtige Grundlage zum Verständnis der Verdichtung bzw. des Kornwachstums. Bezogen auf die Verdichtungsrate  $\dot{\rho}/\rho$  und die Kornwachstumsrate  $\dot{G}/G$  ergeben sich die folgenden Abhängigkeiten von der Korngröße:

$$\frac{\dot{\rho}}{\rho} \propto G^{-m} \quad (2.4)$$

$$\frac{\dot{G}}{G} \propto G^{-n} \quad (2.5)$$

Die Proportionalität zeigt, dass sowohl die Verdichtungs- wie auch die Kornwachstumsrate mit abnehmender Korngröße zunehmen. Die Exponenten  $m$  und  $n$  für die unterschiedlichen Diffusionswege sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Es bleibt zu berücksichtigen, dass oft mehrere Diffusionsprozesse gleichzeitig ablaufen, die nicht voneinander zu trennen sind. Das Modell ermöglicht grundsätzlich über die experimentelle Bestimmung des Exponenten die Identifizierung des dominanten Diffusionsmechanismus. Zu beachten ist dabei, dass die geometrischen Verhältnisse sich nur durch die Größenordnung des Gefüges unterscheiden dürfen. Das bedeutet, dass Kornwachstum ausgeschlossen sein muss. Außerdem kann es während des Sinterns zu einem Wechsel des Diffusionsmechanismus kommen, so dass der gefundene Exponent nicht zwingend eine eindeutige Aussage zum Diffusionsprozess geben kann.

Tabelle 2.1: Exponenten  $m$  und  $n$  zur Abhängigkeit der Verdichtungs- bzw. Kornwachstumsraten von der Korngröße für die Diffusionsmechanismen. [20]

Transportmechanismus	Exponent $m, n$	trägt bei zu
Gasphasentransport	2	Kornwachstum
Gitterdiffusion	3	Verdichtung und Kornwachstum
Korngrenzdiffusion	4	Verdichtung
Oberflächendiffusion	4	Kornwachstum

### 2.2.3.2 Analytische Sintermodelle für das Anfangsstadium

Analytische Modelle zur Beschreibung des Sinterverhaltens beinhalten zum Teil Einschränkungen und Annahmen, die in echten Systemen praktisch nicht abzubilden sind. Die analytischen Modelle setzen voraus, dass Partikel zu Beginn durch Kugeln gleicher Größe darstellbar sind. Die Packung der Partikel im Formkörper wird als homogen und dicht angenommen, und das Kornwachstum bleibt unberücksichtigt. Trotz dieser Vereinfachungen und obwohl komplexere Modelle entwickelt wurden, die die realen Verhältnisse besser abbilden, kann mit den hier vorgestellten einfachen Modellen der Sintervorgang ausreichend gut beschrieben und verstanden werden [20].

Die Triebkraft für das Sintern wird im Anfangsstadium in der Hauptsache von der Geometrieänderung der Partikel und ihrer Kontaktfläche, also des Sinterhalses bestimmt. Die geometrische Betrachtung eines Zwei-Teilchen-Modells liefert die relevanten Parameter und ermöglicht eine vereinfachende Beschreibung des Sinterns. Die relevanten Parameter für die Kugeln sind der Radius  $a$ , der Halsdurchmesser  $x$ , die Halsfläche  $A$  und der Krümmungsradius des Halses  $r$  (siehe Abbildung 2.5). Die für den nicht verdichtenden und den verdichtenden Fall ermittelten Gleichungen sind in Tabelle 2.2 aufgezeigt.

Wie oben bereits erwähnt, ergibt sich die Triebkraft für das Sintern aus dem Unterschied im chemischen Potential, das sich in Form der Leerstellenkonzentra-

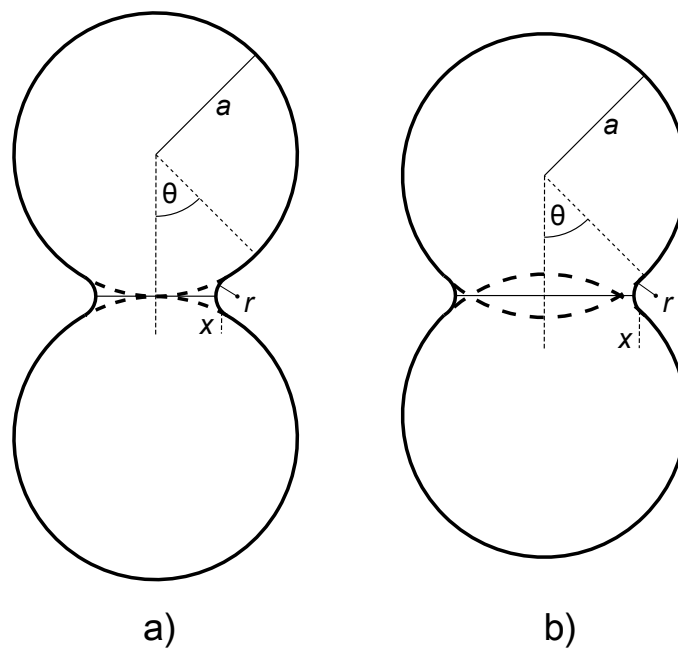


Abbildung 2.5: Zwei-Teilchen-Modell zur Beschreibung des Anfangsstadiums des Sinterns  
a) ohne Verdichtung und b) mit Verdichtung (nach [21]).

Tabelle 2.2: Geometrische Parameter für das Zwei-Teilchen-Modell im Anfangsstadium des Sinterns.

geometrische Größe	nicht verdichtend	verdichtend
Halsradius $r$	$\approx \frac{x^2}{2a}$	$\approx \frac{x^2}{4a}$
Halsfläche $A$	$\approx \frac{\pi^2 x^3}{a}$	$\approx \frac{\pi^2 x^3}{2a}$
Halsvolumen $V$	$\approx \frac{\pi x^4}{2a}$	$\approx \frac{\pi x^4}{8a}$

tion oder des Dampfdrucks ausdrücken lässt. Allen Einflussgrößen gemein ist die Proportionalität zum Quotienten aus der spezifischen Oberflächenenergie und dem Krümmungsradius  $\gamma_{sv}/r$ . In der Folge kommt es zur Diffusion, um einen energetisch günstigeren Zustand zu erreichen. Die zeitliche Entwicklung der Schrumpfung über Korngrenzdiffusion verläuft mit  $t^{1/3}$  [21].

Für das Halswachstum und die Verdichtung gelten allgemein die folgenden Beziehungen [20]:

$$\left(\frac{x}{a}\right)^m = \frac{H}{a^n} t \quad (2.6)$$

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^{m/2} = -\frac{H}{2^m a^n} t \quad (2.7)$$

$L$  steht für die Länge des Formkörpers,  $L_0$  beschreibt die Ausgangslänge vor der Verdichtung. Der Parameter  $H$  beinhaltet die Diffusionskoeffizienten der verschiedenen Diffusionspfade sowie die Grenzflächenenergien und die Volumina der Atome bzw. Leerstellen. Die Werte für  $m$  und  $n$  für verschiedene Diffusionspfade sind in Tabelle 2.3 dargestellt.

Tabelle 2.3: Werte für  $m$  und  $n$  zu den Gleichungen 2.6 und 2.7 für verschiedene Diffusionspfade für das Anfangsstadium des Sinterns.

Diffusionspfad	$m$	$n$
Oberfläche	7	4
Gitter von der Oberfläche	4	3
Gasphase	3	2
Korngrenze	6	4
Gitter von der Korngrenze	5	3
Viskoses Fließen	2	1

In diesem Modell wird ein einzelner Transportmechanismus angenommen, während in der Praxis oft mehrere Mechanismen parallel ablaufen. Aus diesem Grund lässt sich der Diffusionspfad nicht experimentell über die Bestimmung von  $m$  bestimmen. Eine in realen Systemen unregelmäßige Packung bleibt ebenso wenig berücksichtigt wie eine Größenverteilung von nicht ideal sphärischen Partikeln.

### 2.2.3.3 Analytische Sintermodelle für das Zwischenstadium

Für das Zwischenstadium wurde von Coble das geometrische Modell des Vierzehnflächners eingeführt [22]. Bei einer raumfüllenden Anordnung gleich großer Körper, von denen jeder ein Korn darstellt, werden die Verbindungen der kugelförmigen Poren an den sich berührenden Kanten als zylindrische Porenkanäle beschrieben. Die Poren an den Ecken werden von jeweils vier Vierzehnflächnern umgeben. Das Modell ist wegen der Gleichheit aller Elemente auf Gitter- und Korngrenzdifusion beschränkt. Plastisches Fließen kann allerdings auch für keramische Materialien vernachlässigt werden. Der nicht verdichtende Prozess des Kornwachstums wird in diesem Modell ausgeschlossen.

Während des Sinterns wird radiales Schrumpfen der Poren und der Porenkanäle angenommen. Für eine bestimmte Dichte lässt sich die Verdichtungsrate, also Änderung der Dichte mit der Zeit  $\dot{\rho}$  bezogen auf die aktuelle Dichte  $\rho$  für Gitterdiffusion gemäß Gleichung 2.8 berechnen.

$$\frac{\dot{\rho}}{\rho} \approx \frac{10D_l\gamma_{sv}\Omega}{\rho G^3 kT} \quad (2.8)$$

mit dem Gitterdiffusionskoeffizienten  $D_l$ , der Oberflächenenergie  $\gamma_{sv}$ , dem Volumen einer Leerstelle  $\Omega$  bzw. der diffundierenden Spezies, der Korngröße  $G$ , der Boltzmannkonstante  $k$  und der Temperatur  $T$ . Demnach ist für diesen Fall die Verdichtungsrate bei einer bestimmten Dichte proportional zu  $G^{-3}$ .

Für den Fall, dass Korngrenzdifusion der bestimmende Transportmechanismus ist ergibt sich die Gleichung 2.9.

$$\frac{\dot{\rho}}{\rho} \approx \frac{4}{3} \frac{10D_{gb}\delta_{gb}\gamma_{sv}\Omega}{\rho(1-\rho)^{1/2} G^4 kT} \quad (2.9)$$

Neben den entsprechenden Größen für die Korngrenzdifusion, gekennzeichnet durch den Index „gb“, tritt die Dicke der Korngrenze  $\delta_{gb}$  auf. Für die Diffusion durch die Korngrenze ist die Verdichtungsrate also proportional zu  $G^{-4}$ .

Ausgehend von diesem frühen Modell von Coble gibt es Weiterentwicklungen, die die Porengeometrie während der Verdichtung berücksichtigen. Sie zeigen teilweise gute Übereinstimmungen mit experimentellen Daten, die Abhängigkeiten der Verdichtungsrate von der Korngröße bei bestimmten Dichten ist allerdings gleich.

#### 2.2.3.4 Analytische Sintermodelle für das Endstadium

Das Modell von Coble für das Zwischenstadium kann für das Endstadium angewendet werden. Auch hier gilt das Modell zunächst nur für die Verdichtung und nicht für Kornwachstum. Die Porenkanäle sind nun geschlossen und die Poren sind isoliert an den Ecken der Vierzehnflächner. Unter Berücksichtigung einiger vereinfachender Annahmen entsprechen die Gleichungen für die Gitterdiffusion bis auf einen leicht anderen numerischen Faktor denen für das Zwischenstadium. Die Verdichtungsrate zeigt die gleichen Abhängigkeiten von der Korngröße für Gitterdiffusion ( $\propto G^{-3}$ ) und für Korngrenzdiffusion ( $\propto G^{-4}$ ).

### 2.2.4 Sintern von nanoskaligen Pulvern

Partikel werden nach einer Übereinkunft als „nanoskalig“ oder als „Nanopartikel“ bezeichnet, wenn sie eine Größe unter 100 nm aufweisen. Bei einer Partikelgröße zwischen 100 nm und 1  $\mu\text{m}$  wird das Pulver als „submikroskalig“ beschrieben oder, wenn es sich um Kristalle handelt, als „submikrokristallin“ bezeichnet. Die Verringerung der Partikelgröße bedingt die Zunahme der spezifischen Oberfläche, also der Oberfläche bezogen auf die Masse. Durch die geringere Partikelgröße ist die Triebkraft für das Sintern, also das Bestreben nach der Reduktion der gesamten Ober- und Grenzflächenenergie, erhöht.

Der Einfluss der Partikelgröße auf das Sinterverhalten wird durch das Modell von Herring beschrieben. Aus der Gleichung 2.4 und der Tabelle 2.1 ist abzulesen, dass sowohl die Verdichtungs- als auch die Kornwachstumsrate für den Fall von Korngrenzdiffusion mit  $G^{-4}$  skaliert. Werden also zwei Pulver, die sich nur durch die Dimension unterscheiden bei den gleichen experimentellen Bedingungen gesintert, so wird der gleiche Sintergrad für das feinere Pulver nach einer kürzeren Zeit erreicht. In der Folge können die Prozessparameter Temperatur sowie Sinterzeit für feinkörnige Formkörper deutlich geringer gewählt werden.

Hynes berichtet eine Verringerung der homologen Sintertemperatur<sup>4</sup> für nanokristalline Pulver im Vergleich zu mikrokristallinen Pulvern [25]. So liegen die Temperaturen für die Verdichtung bei homologen Temperaturen von 0,7 bis 0,8, während nanokristalline Pulver bei etwa 0,4 bis 0,5 Verdichtung zeigen.

<sup>4</sup> Temperatur bezogen auf die Schmelztemperatur  $T_s$

Aus Gleichung 2.5 geht hervor, dass die Korngröße einen ebenso großen Einfluss auf die Kornwachstumsrate hat. Bei der Untersuchung des Sinterverhaltens in Abhängigkeit von der Anfangskorngröße ist ein verstärktes Kornwachstum für Dichten von mehr als 90 % der theoretischen Dichte festgestellt worden [26].

Das Ziel des Sinterns von nanoskaligen Pulvern ist es, die positiven Eigenschaften der feinkörnigen Gefüge in einem dichten Werkstoff nutzen zu können. Als Ausgangsmaterials dient dabei immer ein nanoskaliges Pulver. Der große Einfluss der Oberflächenenergien birgt experimentelle Schwierigkeiten. Van-der-Waals-Kräfte wirken als attraktive Oberflächenkräfte zwischen den Partikeln. Sie gewinnen wegen der mit abnehmender Partikelgröße zunehmenden spezifischen Oberfläche an Bedeutung und führen zur Agglomeration. In der Folge wird bei der Verarbeitung des agglomerierten Pulvers zu Formkörpern eine inhomogene Packung mit lokalen Dichteunterschieden erreicht. Innerhalb der Agglomerate setzt differentiell Sintern ein. Zunächst unterbleibt die Verdichtung des Formkörpers, während Verdichtung und Kornwachstum innerhalb der Agglomerate schon bei niedrigen Temperaturen einsetzen. Das Sinterverhalten wird also von der Agglomeratgröße und nicht von der Partikelgröße bestimmt.

Im Zusammenhang mit der kleinen Partikelgröße kann es wegen der erhöhten Oberflächenaktivität zu einer Verunreinigung der Partikeloberflächen kommen. Daneben wird beim Sintern von nanopartikulären Pulvern auch abnormales Kornwachstum beobachtet. Dabei wachsen einige Körner in einer Matrix aus kleinen Körnern ungewöhnlich schnell, so dass es zu einer bimodalen Verteilung der Korngrößen im endgültigen Gefüge kommen kann. Neben der Existenz von Zweitphasen und Anisotropie von Ober- und Grenzflächenenergien wird als möglicher Grund für das Wachstum großer Körner ein hohes chemisches Ungleichgewicht angeführt, wie es bei nanopartikulären Systemen zu finden ist [21].

Eine Möglichkeit zur Begegnung dieses Problems ist die Verarbeitung von Nanopartikeln in Suspension. Weiche Agglomerate können durch Einbringen von Energie, z.B. durch Mahlen oder Ultraschalldispargierung, aufgebrochen und durch Zugaben von Additiven anschließend elektrisch und/oder sterisch stabilisiert werden. So kann eine gleichmäßige und dichte Packung der Partikel erreicht werden. Bei harten Agglomeraten dagegen ist ein Aufbrechen wegen der hohen attraktiven Kräfte nicht mehr möglich.

### 2.2.5 Sintern von dünnen Schichten

Dünne Schichten sind in einer Vielzahl von Anwendungen zu finden. Oftmals sieht der Produktionsprozess dabei die Abscheidung von Partikeln auf einer Oberfläche,



dem Substrat, und die anschließende Verdichtung der porösen Schicht vor. Üblicherweise besteht eine gute Haftung der Schicht auf dem Substrat, so dass die Verdichtung unter der geometrischen Einschränkung des Substrats stattfindet. Das Sintern von dünnen Schichten stellt einen Spezialfall dar. Im Gegensatz zum freien Sintern beeinflusst das steife und wenig oder nicht schrumpfende Substrat die Verdichtung des dünnen und porösen Films. Abbildung 2.6 zeigt schematisch einen dünnen Film auf einem Substrat mit einer im Vergleich viel höheren Dicke.

Die grundlegenden Modelle zur Beschreibung des Sinterverhaltens wurden von Scherer und Garino [27], Bordia und Raj [28–30] entwickelt, sowie von Guillon et al. [31] und Green et al. [32] betrachtet und um aktuelle Erkenntnisse ergänzt. Die Modelle setzen die Steifheit des Substrats voraus, das gegenüber der Schicht keine Schrumpfung aufweist. Bei einer ebenfalls angenommenen idealen Haftung der Schicht auf dem Substrat treten Spannungen in der  $x$ - $y$ -Ebene auf, die einer Verdichtung entgegenwirken. In der  $x$ - $y$ -Ebene sind folglich die Dehnraten gleich Null und die Verdichtung findet in Richtung der  $z$ -Achse, also senkrecht zur Substratebene statt. Die Spannungen in der Ebene können dazu führen, dass eine vollständige Verdichtung der Schicht nicht erreicht werden kann.

Das Sintern unter geometrischer Einschränkung kann makroskopisch gut kontinuumsmechanisch beschrieben werden [28, 29, 33, 34]. Das Verhalten der Schicht wird als Kombination von elastischem und viskosem Verhalten betrachtet. Der plastische Anteil ist in der Realität klein gegenüber dem elastischen und kann in den Modellen daher vernachlässigt werden [28, 29]. Für das viskoelastische Verhalten werden die uniaxiale Viskosität  $E_p$  und der viskose Poissonkoeffizient  $\nu_p$  eingeführt. Es ist zu beachten, dass  $E_p$  eine Funktion der Dichte sowie der Korngröße ist.  $\nu_p$  hängt von der Dichte ab.

Die Dehnraten während des Sinterns  $\dot{\epsilon}_i$ <sup>5</sup> in Richtung der  $i$ -Achse ergeben sich zu

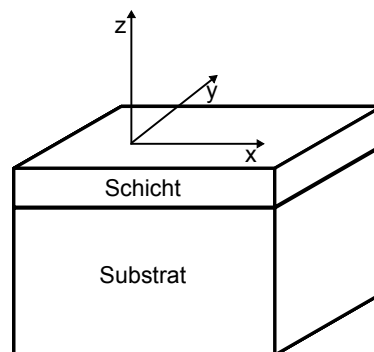


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung einer dünnen Schicht auf einem steifen Substrat. Das Koordinatensystem ist über die Parameter  $x$ ,  $y$  und  $z$  definiert.

<sup>5</sup> mit  $(i = x, y, z)$ ,  $(j = y, z, x)$  und  $(k = z, x, y)$

$$\dot{\epsilon}_i = \dot{\epsilon}_f + \frac{1}{E_p} [\sigma_i - \nu_p (\sigma_j + \sigma_k)]. \quad (2.10)$$

Sie sind bestimmt durch die Dehnrates für freies Sintern  $\dot{\epsilon}_f$  und die uniaxialen Spannungen  $\sigma_{i,j,k}$  in den jeweiligen Richtungen. Beim Sintern dünner Filme findet die Verdichtung ausschließlich in der  $z$ -Richtung statt, daher sind die Dehnraten in der Ebene gleich Null.

$$\dot{\epsilon}_x = \dot{\epsilon}_y = 0. \quad (2.11)$$

Die auftretenden Spannungen sind nur in der Ebene zu finden und in  $z$ -Richtung entsprechend gleich Null.

$$\sigma_z = 0 \text{ und } \sigma_x = \sigma_y \neq 0 \quad (2.12)$$

Aus diesen Bedingungen ergibt sich aus Gleichung 2.10 die Spannung im Film zu

$$\sigma = -\frac{E_p \dot{\epsilon}_f}{1 - \nu_p}. \quad (2.13)$$

Die Dehnrates für den Film unter Einschränkung kann nun in Zusammenhang mit der Dehnrates für das freie Sintern gebracht werden:

$$\dot{\epsilon}_z = \frac{(1 + \nu_p)}{(1 - \nu_p)} \dot{\epsilon}_f \quad (2.14)$$

Die volumetrische Dehnrates setzt sich zusammen aus der Summe der Dehnrates in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung. Sie entspricht also der Verdichtungsrate gemäß

$$-\left(\frac{\dot{\rho}}{\rho}\right) = \dot{\epsilon}_x + \dot{\epsilon}_y + \dot{\epsilon}_z \quad (2.15)$$

Im Fall des freien Sinterns unter der Annahme isotroper Verdichtung kann die Verdichtungsrate also wie folgt geschrieben werden:

$$\left(\frac{\dot{\rho}}{\rho}\right)_f = -3\dot{\epsilon}_f \quad (2.16)$$

Findet die Verdichtung nur in  $z$ -Richtung statt, so gilt für die Verdichtungsrate:

$$\left(\frac{\dot{\rho}}{\rho}\right)_{constr.} = \frac{1}{3} \frac{(1 + \nu_p)}{(1 - \nu_p)} \left(\frac{\dot{\rho}}{\rho}\right)_f \quad (2.17)$$

Aus Gleichung 2.17 geht hervor, dass die Verdichtungsrate für den Fall der geometrischen Einschränkung geringer ist als für das freie Sintern. Die Größe des Unterschieds wird durch den viskosen Poissonkoeffizienten beschrieben, der sich mit zunehmender Dichte verändert. Um freies Sintern mit Sintern unter Einschränkung vergleichen zu können, ist es notwendig, von einem vergleichbaren Gefüge mit gleicher Dichte auszugehen. Garino und Bowen untersuchten das Sintern von dünnen Schichten von Glas und von Oxidkeramiken [35]. Für den Fall von Glas, das über viskoses Fließen verdichtet, wurde eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Werten und dem Modell nach Scherer gefunden. Bei den polykristallinen Oxidkeramiken lieferte das Modell für eine gewisse Sinterdauer höhere Dichten als die tatsächlich gemessenen. Die Gefügeentwicklung hat demnach einen entscheidenden Einfluss auf das Verdichtungsverhalten. In polykristallinen Systemen kann es im Gegensatz zu amorphen Systemen zu Kornwachstum und differentiellem Sintern kommen, wodurch die Abweichung zwischen experimentellen Daten und Modell bedingt sein kann.

Zuo et al. [36] sowie Guillon et al. [31] fanden eine Anisotropie des Gefüges beim Sintern unter geometrischer Einschränkung. Die Körner und die Poren sind demnach beim Sintern unter Einschränkung entlang der  $z$ -Richtung orientiert und elongiert, während die mittlere Korngröße sich nicht signifikant von frei gesinterten Proben unterscheidet. Unterschiedliche Spannungsverhältnisse in der Ebene im Vergleich zur Richtung senkrecht dazu bewirken die Anisotropie entlang der  $z$ -Achse. Die Anisotropie des Gefüges bedingt folglich auch die Anisotropie der relevanten Parameter  $E_p$  sowie  $\nu_p$ . Die Anzahl der nötigen Parameter für den viskosen Poissonkoeffizienten  $\nu_p$  wird durch die Richtungsabhängigkeit und unter Berücksichtigung der geometrischen Bedingungen des Systems der Schicht auf dem Substrat erhöht. Er wird durch drei Parameter beschrieben, die uniaxiale Viskosität  $E_p$  und die Dehnraten werden jeweils in der  $x$ - $y$ -Ebene und senkrecht dazu in  $z$ -Richtung betrachtet.

### 2.2.6 Sintern von Zinkoxid

Zinkoxid wurde bereits früh als Modellmaterial zur Erforschung von Sinter- und Verdichtungsmechanismen untersucht. Es ist günstig, leicht verfügbar und zeichnet sich durch Phasenreinheit bis hin zur Sublimationstemperatur von 1975°C aus.

In den 50er und 60er Jahren gibt es erste Veröffentlichungen zum Sinterverhalten von Zinkoxid [22, 37–40]. Lee und Parravano untersuchten Zinkoxidkugeln bei Temperaturen von bis zu 950°C [38]. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass Sintern im Temperaturbereich von 700 bis 950°C vom Transport überschüssig vorliegender Zinkionen bestimmt ist. Als Maß für den Fortschritt des Sinterns wurde zunächst der

Halsdurchmesser zwischen benachbarten Kugeln herangezogen. Spätere Experimente von Norris und Parravano ergänzten, dass bei Temperaturen von mehr als 1100 °C Verdampfung und Kondensation das Sintern dominieren [40]. In zwei umfassenden und viel zitierten Veröffentlichungen lieferten Gupta und Coble 1968 weitreichende Erkenntnisse zum Sintern von Zinkoxid [22, 39]. Sie bestimmten die Diffusion von Zink in Zinkoxid durch das Kristallgitter als den relevanten Transportmechanismus für die Verdichtung mit einer Aktivierungsenergie von 276 kJ/mol. Für das Kornwachstum gaben sie 253 kJ/mol an.

In der historischen Folge gab es weitere Sinteruntersuchungen an Zinkoxid, bei denen oft Anwendungen im Vordergrund standen. Wichtig war dabei vor allem, die Eigenschaften des Gefüges den Anforderungen der Anwendung anpassen zu können. Vor allem bei Varistoren, für die Zinkoxid das Ausgangsmaterial darstellt, kommt es auf die Dichte und die Korngröße bzw. die Phasenverteilungen an den Korngrenzen an. Durch die Zugabe von Metalloxiden werden hier die Korngrenzen und das Kornwachstum modifiziert, so dass das Gefüge und die elektrischen Eigenschaften des Bauteils gezielt eingestellt werden können. Allerdings eignet sich solch ein unreines System nicht zum grundlegenden Verständnis der Sintermechanismen.

Die Betrachtung des Sinterns von Zinkoxid soll sich im Folgenden vor allem auf den Einfluss der Partikelgröße auf das Sinterverhalten sowie auf die Vorstellung von Verfahren zur Herstellung feinkörniger Gefüge mit hoher Dichte eingehen. Es wird zudem ein kurzer Überblick über Untersuchungen zum Sintern von Zinkoxid im Anfangsstadium gegeben.

#### 2.2.6.1 Nano- und mikrokristallines Zinkoxid

Der Erwartung entsprechend erniedrigt eine geringere Partikelgröße die Sintertemperatur und/oder die Sinterzeit. Verschiedene Gruppen untersuchten das Verdichtungsverhalten von nanokristallinem Zinkoxid. [25, 41–44]

Ein viel beobachtetes Phänomen ist der Masseverlust bei Temperaturen von mehr als 1100 °C [25, 39, 40, 45]. Die Verdampfung von überschüssigem Zink bedingt einen Rückgang der Masse von bis zu einigen Prozent. Bei diesen Temperaturen ist die Verdichtung in den meisten Fällen bereits abgeschlossen. Die Reduktion der Masse bei konstantem Volumen bedingt daher einen scheinbaren Rückgang der Dichte. Die im Folgenden vorgestellten Arbeiten sollen einen Überblick über das Sinterverhalten von feinkörnigem Zinkoxid im Vergleich zu grobkörnigem Pulver darstellen.

Olorunyolemi et al. beschreiben das Sinterverhalten von drei Pulvern mit unterschiedlichen Anfangskorngrößen von 20 nm, 200 nm und 1 µm im Temperaturbereich bis 1000 °C (konstante Heizrate von 4 °/min) [41]. Mit abnehmender Partikelgröße

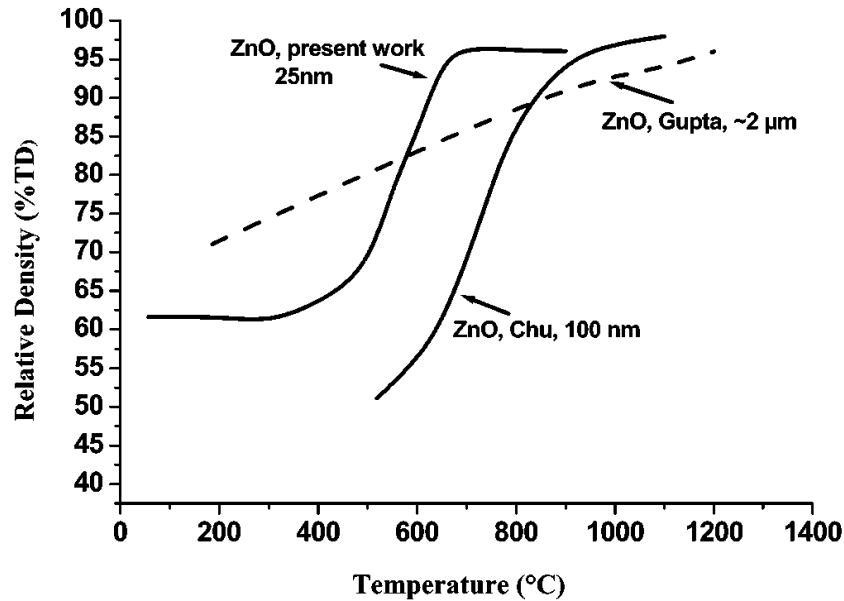


Abbildung 2.7: Vergleich der Verdichtungskurven von nanokristallinem, submikrokristallinem und mikrokristallinem Zinkoxid aus der Arbeit von Hynes et al. [25].

nimmt auch die Anfangstemperatur der Verdichtung ab. So ist für das nanoskalige Pulver die Verdichtung bei 400 °C und damit 200 °C unter dem mikroskaligen Pulver zu beobachten. Bei 800 °C konnte die vollständige Verdichtung erreicht werden. Hynes et al. erreichten mit einer anfänglichen Partikelgröße von 25 nm eine relative Dichte von 95-97 % durch freies Sintern bei 650 °C. Die Aktivierungsenergie für die Verdichtung wurde in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Coble et al. zu 275 kJ/mol bestimmt [22].

Im Vergleich dazu zeigte die Verdichtung von 100 nm-Pulver bei vergleichbarer Heizrate das Einsetzen von Verdichtung bei etwa 500 °C [46]. Unterschiedliche Heizraten beeinflussen die Verdichtung in der Art, dass eine höhere Heizrate die Verdichtung zu höheren Temperaturen verschiebt. Im Bereich des mittleren Sinterstadiums liegt für Zinkoxid ein konstantes Verhältnis von Verdichtungsrate und Kriechrate vor. Dadurch qualifiziert sich Zinkoxid zu einem geeigneten Modellmaterial für die Untersuchung von Sintermechanismen.

Ewsuk et al. veröffentlichten ebenfalls einen Vergleich von nano- und mikrokristallinem Zinkoxid (48 nm und 790 nm), die mit konstanten Heizraten von bis zu 30 °/min auf 1100 °C geheizt wurden [43]. Auch hier wurde ein Unterschied der Anfangstemperatur für die Verdichtung von ca. 600 °C für das nanokristalline und ca. 700 °C für das mikrokristalline Pulver sowie eine beschleunigte Verdichtung bei der kleineren Korngröße festgestellt. Eine weitere Analyse lieferte unterschiedliche Aktivierungsenergien von 268 kJ/mol für nanokristallines und 296 kJ/mol für mikrokris-

tallines Zinkoxid. Trotz des Unterschieds wurde festgestellt, dass der bestimmende Verdichtungsmechanismus im mittleren Sinterstadium sowohl für nano- als auch für mikrokristalline Pulver die Korngrenzdiffusion ist.

Viele Untersuchungen behandeln die Verdichtung unter Beibehaltung eines möglichst feinkörnigen Gefüges. Ohne Kornwachstum ist eine Verdichtung eines realen Pulvers mit Inhomogenität in der Packung nach der Ansicht von Lange praktisch nicht möglich [47, 48]. Das Ziel muss daher sein, das Kornwachstum so weit wie möglich zu unterdrücken. Dazu wurden unterschiedliche Ansätze unternommen. Eine Möglichkeit liegt in der Analyse der Mechanismen für die Verdichtung und das Kornwachstum. Da beide Prozesse unterschiedliche Aktivierungsenergien besitzen, kann durch geschickte Wahl der Temperaturführung die Verdichtung aktiviert werden, ohne dass es zu einem ausgeprägten Kornwachstum kommt. Die Methode des Sinterns in zwei Schritten („Two-step sintering“) wurde zuerst vorgestellt von Chen und Wang [49]. Das Ziel dieser Methode liegt darin, die Verdichtung durch Korngrenzdiffusion zu ermöglichen und gleichzeitig die Mobilität der Korngrenzen gering zu halten, um das Kornwachstum zu unterbinden. Die beiden Prozesse besitzen unterschiedliche Aktivierungsenergien. Während einer schnellen und kurzen Aufheizphase auf eine Temperatur  $T_1$  wird das partikuläre Netzwerk auf eine relative Dichte von etwa 75 % gebracht. Ein anschließende Absenken auf eine Temperatur  $T_2 < T_1$  und die Anwendung einer langen Haltezeit bewirkt die Verdichtung ohne weitere Zunahme der Korngröße. Es konnten so dichte Proben mit einem Korngrößenwachstum um den Faktor vier bis sechs bei einer anfänglichen Korngröße von etwa 10 nm gesintert werden.

Mazaheri et al. haben das Sintern in zwei Schritten bei Pulver von Zinkoxid mit einer Korngröße von 30 nm angewendet. Bei freiem Sintern mit konstanter Heizrate bis zu einer Temperatur von 1100 °C konnte eine Dichte von 97 % TD erreicht werden. Die finale Korngröße betrug in diesem Fall 3,9 µm. Es wurde eine Dichte von 98 % bei einer Korngröße von 680 nm durch Sintern mit einer maximalen Temperatur von 800 °C (1 min bei 800 °C, 2 h bei 750 °C) erreicht. Das Kornwachstum konnte für Zinkoxid im Vergleich zum freien Sintern also um ein beträchtliches Maß unterdrückt werden. Das Aufbringen eines mechanischen Drucks kann zusätzlich die Verdichtung dem Kornwachstum bevorzugen. Zudem sind hier wesentlich kürzere Prozesszeiten als beim Sintern in zwei Schritten zu erzielen. So erreichten Mazaheri et al. durch das Heißpressen von Zinkoxid Dichten von 99 % bei geringem Kornwachstum [50]. Hynes konnte zeigen, dass nanokristallines Pulver eine relative Dichte von 95 % nach 30 min Heißpressen bei 550 °C und 60 MPa erreicht [25].

Eine weitere Möglichkeit zur Verhinderung des Kornwachstums ist die Anwendung hoher Heizraten. Xu et al. erreichten unter Zuhilfenahme von Mikrowellen

Heizraten von 500 bis zu 4900 °/min [51]. Die Kornwachstumsexponenten von 12 für geringe und 5 für hohe Heizraten zeigen, dass durch die Wahl der Heizrate der Transportmechanismus beeinflusst werden und Kornwachstum weitestgehend verhindert werden kann. Das Sintern mit Unterstützung durch ein elektrisches Feld („Field Assisted Sintering, FAST“ oder „Spark Plasma Sintering, SPS“) ermöglicht ebenfalls sehr hohe Heizraten. Gao et al. ist es gelungen, Zinkoxid innerhalb weniger Minuten mit einer Dichte von 98,5 % und einer Korngröße von 100 nm bei einer Temperatur von 550 °C und einem Druck von 50 MPa zu verdichten [52]. Die Ausgangskorngröße betrug dabei 20 nm, so dass die Korngröße um den Faktor 5 zunahm.

Den viel versprechenden Ergebnissen dieses Verfahrens stehen die hohen geräte-technischen Anforderungen gegenüber, das daher bisher keine Alternative für einen großindustriellen Einsatz darstellt.

#### 2.2.6.2 Sintern von Zinkoxid im Anfangsstadium

Für einige Bauteile ist das erste Sinterstadium von entscheidender Bedeutung für die Entwicklung der relevanten Eigenschaften. In diesem Stadium kommt es zur Verbindung der Partikel untereinander. Die anfänglich voneinander isolierten Teilchen bilden ein Netzwerk aus. In der Folge kommt es zu einer erhöhten Konnektivität der festen Phase. Die Ausbildung von Sinterhälsen zwischen den Partikeln beeinflusst neben mechanischen Eigenschaften ebenso die thermische sowie die elektrische Leitfähigkeit.

Whittemore und Varela beobachteten einen Rückgang der spezifischen Oberfläche unterhalb der Temperatur von 550 °C, bei der Verdichtung einsetzt (Korngröße 20 nm) [53]. Auffrédic et al. untersuchten ebenfalls die Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche von der Temperatur für Zinkoxid bis 650 °C [54]. Die Abnahme der spezifischen Oberfläche fand schon bei 350 °C statt, also bei Temperaturen, bei denen keine Verdichtung zu erwarten ist (Korngröße 20 nm).

Martin und Rosen verwendeten die Daten aus Messungen der Ultraschallgeschwindigkeiten zur Analyse von Sintermechanismen von Zinkoxid im Anfangsstadium [55]. Sie setzten die Ausbreitung des Ultraschalls in Beziehung zu der spezifischen Oberfläche und gelangten zu dem Schluss, dass bei Temperaturen von unter 600 °C Oberflächendiffusion stattfindet.

Olorunyolemi et al. untersuchten die thermische Leitfähigkeit von Zinkoxid insbesondere für das Anfangsstadium des Sinterns [41]. Vor dem Beginn einer messbaren Verdichtung konnte die Zunahme der thermischen Leitfähigkeit beobachtet werden. Bei einer Temperatur von 350 °C konnte für Pulver mit einer Partikelgröße von



0,2  $\mu\text{m}$  und 1  $\mu\text{m}$  gezeigt werden, dass die thermische Leitfähigkeit zunimmt, ohne dass eine makroskopische Verdichtung vorliegt. Der Effekt wurde dem Wachstum der Kontaktflächen zwischen den Partikeln durch Oberflächendiffusion zugeschrieben.

## 2.3 Druckbare Elektronik

Die siliziumbasierte Halbleitertechnologie ist die Grundlage moderner elektronischer Bauteile. Silizium besitzt wertvolle elektronische Eigenschaften, die sich in weiten Bereichen sowohl durch Donator- als auch durch Akzeptordotierung einstellen lassen. Neben vielen vorteilhaften Eigenschaften sind Bauteile auf der Basis von Silizium allerdings vergleichsweise aufwändig herzustellen. Die Ausgangskonfiguration sind ein- oder polykristalline Wafer, aus denen in einer Reihe von komplexen Prozessschritten Bauteile gefertigt werden. Die hohen Produktionskosten erlauben in der Regel nicht den Einsatz in einfachen elektronischen Bauteilen, die als niedrigpreisige Massenware zum Beispiel zur Identifikation von Konsumwaren durch Funketiketten („RFID tag“<sup>6</sup>) eingesetzt werden.

Die Forderung nach einfacher Elektronik in großen Stückzahlen für den Einsatz in Massenprodukten stellt spezielle Anforderungen an die Herstellungsverfahren, das Materialsystem und den Aufbau des Bauteils. Im Vordergrund steht dabei vor allem die Wirtschaftlichkeit. Oft sind die gefragten Bauteile in dünnen Schichten aufgebaut, die überwiegend durch aufwändige und verhältnismäßig teure Vakuumprozesse wie Kathodenzerstäubung (Sputtern) oder Gasphasenabscheidungen hergestellt werden. Idealerweise sollte der Produktionsaufwand gering gehalten werden, so dass ein hoher Durchsatz bei niedrigem Energieaufwand realisiert werden kann. Die eingesetzten Materialien sollten zu wirtschaftlich sinnvollen Konditionen verfügbar sein. So sind seltene und hochpreisige Elemente sowie kostspielige Syntheseverfahren zu vermeiden. Der universelle Einsatz in Konsumprodukten erfordert die Unempfindlichkeit gegen Umgebungseinflüsse wie Wärme, Feuchtigkeit oder Licht. Bei der Verwendung von flexiblen Substraten wie Kunststofffolien wird außerdem eine mechanische Stabilität und Flexibilität vorausgesetzt. Applikationsfelder wie die Steuerung und Kontaktierung von Flachbildschirmen und Dünnschichtsolarzellen verlangen neben der elektronischen Funktionalität die Transparenz im sichtbaren Spektralbereich des Lichts.

Durch den Einsatz von bekannten Technologien wie der Drucktechnik können große Stückzahlen einfacher Bauteile kostengünstig hergestellt werden. Die funktionellen Materialien können großflächig und mit einem hohen Durchsatz sowohl

---

<sup>6</sup> Radio Frequency Identification Tag



auf steife als auch auf flexible Substrate aufgebracht werden. Trotz der Notwendigkeit mehrerer Prozessschritte ist der Aufwand insgesamt wesentlich geringer im Vergleich zu Vakuumprozessen, womit eine deutlich gesteigerte Wirtschaftlichkeit und der mögliche Einsatz in niedrigpreisigen Massenprodukten ermöglicht wird.

Der Dünnschichttransistor stellt das wichtigste Element für die Funktion elektronischer Bauteile dar. Abbildung 2.8 zeigt schematisch zwei Möglichkeiten zum Aufbau eines solchen Dünnschichttransistors. Ein Transistor funktioniert prinzipiell als elektronischer Schalter, bei dem durch Anlegen einer Spannung an die Gateelektrode der Stromfluss im Halbleiter (weiß) zwischen der Source- und der Drainelektrode geregelt werden kann (Elektroden sind mittelgrau dargestellt). Durch die Gatespannung wirkt über das Dielektrikum (hellgrau) ein elektrisches Feld auf den Halbleiter, so dass Ladungsträger im Kanal, also an der Grenzfläche des Halbleiters zum Dielektrikum, je nach Art der Ladung akkumuliert oder verarmt werden. In der Folge wird die Leitfähigkeit im Kanal zwischen Source- und Drainelektrode um Größenordnungen erhöht. Das Substrat (dunkelgrau) sorgt für die mechanische Integrität des Bauteils und ist zudem elektrisch isolierend.

Die Darstellung zeigt zwei Möglichkeiten zur Anordnung der aktiven Schichten. Für den „bottom gate - bottom contact“-Aufbau liegt auf dem Substrat zuerst die Gateelektrode, die vom Dielektrikum gefolgt wird. Nach den Source- und Drainelektroden bildet die Halbleiterschicht den Abschluss, so dass sowohl die Kontakte als auch die Gateelektrode vom Halbleiter aus gesehen unten liegen. Für die „top gate - bottom contact“-Anordnung wird das Substrat mit den Kontakten belegt. Auf die darauf liegende Halbleiterschicht folgt das Dielektrikum. Die Gateelektrode bildet den Abschluss und liegt folglich obenauf, während die Source- und Drainelektroden unter der Halbleiterschicht liegen.

Die entscheidende Kenngröße für den Transistor ist die Beweglichkeit der Ladungsträger im Halbleiterkanal. Sie bestimmt das Schaltverhalten und damit die

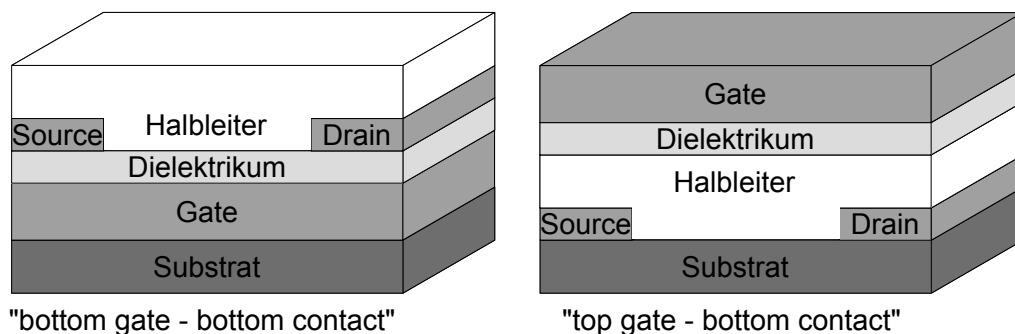


Abbildung 2.8: Schematischer Aufbau eines „bottom gate - bottom contact“- und eines „top gate - bottom contact“-Dünnschichtfeldtransistors.

möglichen Einsatzgebiete. Eine generelle Grenze für die minimal erforderliche Beweglichkeit hängt stark von den Anforderungen der Anwendung ab und ist daher nicht einheitlich zu definieren. Für weniger komplexe Schaltungen und eher geringe Schaltfrequenzen kann eine minimale Ladungsträgerbeweglichkeit von etwa 1 bis 10 cm<sup>2</sup>/Vs als Maßgabe angegeben werden. Diese Werte werden aktuell sowohl von organischen als auch von anorganischen Halbleitermaterialien erreicht, die drucktechnisch verarbeitet werden. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die Möglichkeiten und Grenzen dieser Materialklassen für die druckbare Elektronik gegeben. Anschließend werden die Entwicklungen zu Zinkoxid in der Dünnschichtelektronik und dessen Einsatz in der druckbaren Elektronik zusammenfassend dargestellt.

### 2.3.1 Organische Elektronik

Organische Halbleiter in der Form von konjugierten Polymeren oder kleinen Molekülen bilden die Grundlage der organischen Elektronik. Mit ihnen lassen sich viele Anforderungen an die kostengünstige Produktion elektronischer Bauteile erfüllen, insbesondere ist die großflächige Verarbeitung mittels Druckprozessen wie Tintenstrahldruck oder Rolle-auf-Rolle-Verfahren möglich. Die thermische Nachbehandlung findet, wenn notwendig, bei geringen Temperaturen statt, so dass der energetische und zeitliche Aufwand gering einzustufen ist. Bezüglich der Wirtschaftlichkeit ist also die Verarbeitung relativ kostengünstig gestaltbar, die Ausgangsmaterialien dagegen bedürfen einer teuren Synthese.

Im Zusammenspiel mit Folien als Trägermaterial erlauben die mechanischen Eigenschaften die Herstellung flexibler und transparenter Bauteile beispielsweise in der Displaytechnologie. Organische Halbleiter können dabei sowohl als Lichtemitter („OLED“) sowie in Solarzellen zur Wandlung von Licht in elektrische Energie eingesetzt werden.

Die Einschränkungen für die organische Elektronik bestehen vor allem in der schlechten Langzeitbeständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen. So zeigen die meisten Materialien eine besondere Anfälligkeit gegen Oxidation und ultraviolettes Licht, dem mit einer aufwendigen Kapselung begegnet werden muss. Kommerziell verfügbare organische Halbleitermaterialien können momentan außerdem nur als Lochleiter betrieben werden, wodurch die Anwendungen auf unipolare Bauteile eingeschränkt sind. Die Elektronenleitung in organischen Dünnschichttransistoren ist derzeit Gegenstand der Forschung.

### 2.3.2 Anorganische Elektronik

Anorganische Halbleitermaterialien haben in vielen Bereichen Vorteile gegenüber Materialien für organische Elektronik und sind daher für viele Anwendungen von besonderem Interesse. Vor allem die theoretisch möglichen Ladungsträgerbeweglichkeiten liegen um Größenordnungen höher als bei organischen Halbleitern. Im Gegensatz zu den organischen Systemen werden die anorganischen Dünnschichttransistoren überwiegend in Elektronenleitung betrieben. Für anorganische Dünnschichtelektronik werden überwiegend halbleitende Metalloxide und Chalkogenide sowie amorphes und polykristallines Silizium verwendet, die abhängig vom Verfahren zum Teil deutlich kostengünstiger synthetisiert werden können als organische Halbleiter.

Ihre chemische Natur macht diese Materialien grundsätzlich beständig gegenüber Oxidation, jedoch muss der Einfluss der chemischen Umgebung auf die Funktionsweise berücksichtigt werden. Die Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften von den adsorbierten Gasmolekülen wird in Gassensoren, die einen besonderen Fall der Dünnschichttransistoren darstellen, jedoch ausgenutzt.

Anorganische Dünnschichtsysteme werden seit vielen Jahren in der Hauptsache mittels Vakuumprozessen großtechnisch hergestellt. Trotz voranschreitender Fortschritte bezüglich der Wirtschaftlichkeit dieser Prozesse besteht weiterhin großes Interesse, anorganische Elektronik mit Hilfe der Drucktechnik in hohen Stückzahlen zu produzieren. Dazu gibt es zwei mögliche nasschemische Modifikationen für das Ausgangsmaterial, mit denen eine Verarbeitung in der Drucktechnik realisiert werden kann.

Zum einen kann das Halbleitermaterial in Form einer Lösung vorliegen. Dabei gibt es eine Vielzahl von Vorstufen oder Präkursoren, die in wässrigen oder organischen Lösungsmitteln lösbar und damit einfach mittels Druckverfahren zu verarbeiten sind. Während einer Nachbehandlung, die meist thermisch oder auch durch Bestrahlung erfolgen kann, wird die aufgebrachte Spezies in das aktive Halbleitermaterial umgewandelt. Der thermische Eintrag sollte dabei möglichst niedrig sein, um den Energie- und Zeitaufwand gering zu halten und um die Verwendung flexibler Substratfolien oder anderer temperaturempfindlicher Bestandteile des Bauteils zu ermöglichen. Die Schwierigkeit bei dieser Methode liegt vor allem darin, eine geeignete Kombination von Präkursor und Lösungsmittel zu finden, sowie die Prozessführung mit dem Druckvorgang und der Nachbehandlung auf das gewählte Materialsystem abzustimmen.

Die Verarbeitung anorganischer Partikel bietet eine weitere Möglichkeit zur Anwendung im Druckprozess. Um die Temperatur für die Nachbehandlung möglichst

gering zu halten und um die Kompatibilität zu gängigen Drucktechniken zu gewährleisten, kommen wässrige oder organische Suspensionen von Nanopartikeln zum Einsatz. Mit der Synthese in Gasphasenprozessen oder durch weitere nicht nasschemische Verfahren können Partikelgrößen und -morphologien in weiten Bereichen kontrolliert werden. Eine Voraussetzung, um nach dem Auftragen homogene Schichten hoher Qualität zu erhalten, ist es, die Nanopartikel in eine stabile Suspension mit dem jeweiligen Lösungsmittel zu bringen. Das große Verhältnis nanoskaliger Partikel von Oberfläche zu Volumen bedingt zwar zum Einen eine Erhöhung der Sinteraktivität und dadurch eine vorteilhafte Verringerung der Temperaturen bei der Nachprozessierung. Auf der anderen Seite neigen nanoskalige Partikel aufgrund der dominanten attraktiven Oberflächenkräfte zu Agglomeration. Oft werden Nanopartikel an deren Oberfläche mit Kohlenwasserstoffmolekülen belegt, die eine sterische oder elektrosterische Stabilisierung in einem kompatiblen Lösungsmittel ermöglichen.

Nach der Verarbeitung der Suspension zu Schichten muss die Stabilisierung soweit entfernt werden, dass die gewünschte Funktionalität erreicht wird. Gerade bei organischen Molekülen kann dies durch einen Temperschnitt erfolgen, der gleichzeitig nötig ist, um die erforderliche Konnektivität zwischen den Partikeln durch Sintern herzustellen. Die dafür notwendigen Temperaturen sind meistens höher als bei der Umsetzung von Präkursoren und liegen meist bei einigen 100°C. Damit ist der Einsatz flexibler Substrate nur in bestimmten Grenzen möglich, so dass ein Kompromiss zwischen dem nötigen und dem möglichen thermischen Eintrag gefunden werden muss.

### 2.3.3 Gedruckte Elektronik aus Zinkoxid

Aufgrund der Vielzahl der Anwendungen für Zinkoxid in der Elektronik wird ein Überblick über die Aktivitäten im Feld der transparenten Dünnschichttransistoren gegeben. Die Druckbarkeit von Zinkoxid in transparenten Bauteilen ist ein Antrieb für die Erforschung verschiedener Materialien und Methoden und verspricht vor allem im Hinblick auf die Entwicklung in der Flachbildschirm-, Beleuchtungs- und Solartechnologie ein großes Marktpotential.

Erste Untersuchungen zum Transistorverhalten von Zinkoxid stammen von Boesen und Jacobs aus dem Jahr 1968 [56]. Dem Material wurde zu der Zeit bereits ein vielversprechendes Potential bezüglich des Einsatzes als Transistor zugeschrieben. Nach einer Phase geringer Forschungsaktivität wurde seit den frühen 2000er Jahren im Zuge der Entwicklung von transparenter Elektronik Zinkoxid als Dünnschichttransistor wieder verstärkt vorangetrieben. Hoffman et al. zeigten

einen Dünnschichtaufbau mit Zinkoxid, das mittels Ionenstrahlputtern abgeschieden wurde [57]. Mit Beweglichkeiten von bis zu  $2,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , die nach einer Temperaturbehandlung bei  $700^\circ\text{C}$  erreicht wurden, war Zinkoxid wettbewerbsfähig für den Einsatz in weniger anspruchsvollen elektronischen Bauteilen. 2007 wurde von Fortunato et al. eine Beweglichkeit von  $27 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  in Zinkoxidfilmen gemessen [58]. Die Schichten wurden per Kathodenzerstäubung bei Raumtemperatur abgeschieden. Norris et al. zeigten einen aus nasschemischer Synthese hergestellten Dünnschichttransistor aus Zinkoxid [59]. Die Beweglichkeit der über Aufschleudern aufgetragenen Schichten blieb mit  $0,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  hinter den Transistoren aus den Vakuumprozessen zurück.

Getrieben von diesen vielversprechenden Resultaten wurden Untersuchungen zu nasschemisch hergestellten dünnen Schichten von Zinkoxid vorangetrieben. Der Fokus lag dabei darauf, Materialien und Verfahren zu finden, die für die Anwendung von Drucktechnik geeignet sind. Dabei kam eine große Vielzahl von Verfahren und Verbindungen zum Einsatz. Das Aufschleudern ist die einfachste Methode zur Herstellung dünner Schichten aus der flüssigen Phase. Grundsätzlich lassen sich flüssige Präkursoren aber auch mit Druckverfahren applizieren. Eine besondere Herausforderung stellt dabei die möglichst geringe Prozesstemperatur bei der Nachbehandlung, um in erster Linie die Verwendung von flexiblen Substraten zu ermöglichen.

Schneider et al. zeigten mit Tintenstrahl Druck hergestellte Filme eines Zinkoxidpräkursors, die nach einer Behandlung bei  $150^\circ\text{C}$  Beweglichkeiten von  $0,001 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  aufwiesen [8]. Ebenfalls per Tintenstrahlverfahren gedruckte Zinkoxidfilme aus einer wässrigen Zinklösung wurden von Meyers et al. präsentiert [7]. Nach einer thermischen Nachbehandlung bei Temperaturen von  $150^\circ\text{C}$  zur Umsetzung der Vorstufenverbindung zu Zinkoxid wurden Beweglichkeiten bis  $2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  erreicht. Eine weitere Temperaturbehandlung bei  $300^\circ\text{C}$  ermöglichte Ladungsträgerbeweglichkeiten von bis zu  $6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

Nanodrähte als eine besondere Morphologie der Zinkoxidpartikel versprechen durch die anisotropen Gestalt besondere Eigenschaften und wurden ebenfalls per Tintenstrahl Druck verarbeitet [60]. Die ermittelten Kennwerte lagen allerdings im Bereich der Transistoren, die von Schneider et al. vorgestellt wurden. Im Vergleich dazu konnten Faber et al. zeigen, dass Transistoren, die aus stabilisierten Nanopartikeln aufgeschleudert wurden, konkurrenzfähige Mobilitäten von  $2,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  erreichten [61]. Besonders bemerkenswert ist, dass zur Prozessierung die Temperatur von  $100^\circ\text{C}$  nicht überschritten wurde, und dass für das Erreichen der Funktionalität die Stabilisierung der Nanopartikel nicht vollständig durch thermischen Eintrag entfernt werden musste. Mit einem flexiblen, organischen Dielektrikum und flexiblen Kunststoffsubstraten ist dieses Materialsystem also grundsätzlich kompatibel.

Während der Untersuchungen wurden verschiedene Einflussfaktoren auf die Funktionalität der Zinkoxidschicht identifiziert. Zunächst bestimmt die Kompatibilität der einzelnen Bestandteile eines Bauteils maßgeblich die Funktionalität. Die prozesstechnische Kompatibilität der Komponenten definiert dabei zunächst die Herstellbarkeit des Bauteils. Beispielhaft seien die Benetzungs- und Hafteigenschaften der zu druckenden Materialien auf dem jeweiligen Substrat genannt. Hier spielen zudem die Reinheit der Ausgangsmaterialien sowie der Aufbau des Bauteils eine wichtige Rolle. Zudem müssen die Bedingungen für eine Prozessierung wie die Temperatur für alle Komponenten verträglich sein, soweit diese sukzessiv appliziert werden. Der mechanische Kontakt ist maßgeblich für die elektronische Funktionalität. Ein guter mechanischer Kontakt ist Voraussetzung für einen guten elektrischen Kontakt der Komponenten untereinander. Der Übergang von Ladungsträgern von einem zum anderen Bauteilelement hängt darüber hinaus wieder von den elektrischen Eigenschaften der Materialien in Kontakt ab. Dabei müssen Größen wie Kontaktwiderstände und die Lage elektronischer Energieniveaus berücksichtigt werden. So stellt die Grenzfläche zwischen Dielektrikum und Halbleiterschicht einen wichtigen Faktor für den Transport der Ladungsträger durch den Transistorkanal dar.

Ist ein geeignetes System von Materialien mit günstigen Kontakten gefunden, so sind die Eigenschaften der halbleitenden Schicht selbst für die Funktion verantwortlich. An der Grenzfläche zum Dielektrikum sind die Form und die Kontaktfläche einzelner Kristallite für die Erzeugung von Ladungen durch Anlegen einer Gatespannung wichtig. Daher muss vor allem im Bereich des Transistorkanals ein Augenmerk auf die Morphologie der Schicht gelegt werden. Adsorbierte Gase (Sauerstoff, Wasser, Organische Verbindungen) beeinflussen die Ladungsträgerkonzentration und damit den Transport der Ladungsträger. Im Gegensatz zu Gassensoren ist dieser Effekt für den Einsatz in transparenten Dünnschichttransistoren unerwünscht. Daher wird versucht, mit einer möglichst geringen Rauigkeit und einer hohen Dichte die Oberfläche gering zu halten. Die Grenzflächendichte zwischen den Elektroden des Transistors ist ebenso kritisch. Die Grenzfläche, die sowohl zur Oberfläche als auch zu benachbarten Partikeln bestehen kann, bietet eine Barriere für den Transport von Ladungsträgern. An ihr liegen zudem in der Regel andere elektronische Verhältnisse vor als im Innern von Körnern. Bei der Umsetzung von Präkursoren und besonders bei der Herstellung von dünnen Schichten aus Nanopartikeln ist es daher wichtig, eine adäquate Korngröße zu finden, so dass die Prozesstemperaturen niedrig gehalten und die Funktionalität den Anforderungen genügen können.

# Kapitel 3

## Experimentelle Methoden

### 3.1 Materialien und Probenpräparation

Im Fokus der Untersuchungen steht die Charakterisierung des Sinterverhaltens und der Entwicklung des Gefüges von nanopartikulären Massivkörpern und dünner Schichten aus Zinkoxid. Allem voran steht die Auswahl geeigneter Materialsysteme, die den Anforderungen an eine gute Verarbeitbarkeit zu Massivkörpern und dünnen Schichten gerecht werden. Die nanometrische Größenordnung schränkt die Wahl der Verarbeitungsmethoden sowie der Analyseverfahren ein, so dass klassische Instrumente zur Untersuchung keramischer Gefüge nur begrenzt Verwendung finden können.

Ein großer Teil der Arbeit beschäftigte sich mit der Auswahl geeigneter Proben-systeme und deren Präparation. Die gewählten Systeme haben sich über den Verlauf der Arbeit als geeignet herausgestellt, um praxisnah das Sintern nanopartikulärer Zinkoxidsysteme in unterschiedlichen Konfigurationen zu analysieren.

Die vorliegende Arbeit unterteilt sich in zwei Abschnitte, die sich nach Material und nach der Beschaffenheit der Partikel unterscheiden. Im ersten Abschnitt werden agglomerierte Nanopartikel in Massivkörpern vorgestellt, die aus einer mikrowellenunterstützten nasschemischen Synthese erhalten werden. Das Ausgangsmaterial besitzt einen hierarchischen Aufbau und bietet hinsichtlich der Verdichtungseigenschaften interessante Erkenntnisse. Der zweite Abschnitt behandelt die Auswirkung des Sinterns auf die mechanischen Eigenschaften dünner Schichten, die aus stabilen Suspensionen von Zinkoxidnanopartikeln hergestellt werden.

#### 3.1.1 $\mu$ -ZnO

Das Verfahren zur Herstellung von Zinkoxidpartikeln aus mikrowellenunterstützter nasschemischer Synthese ist angelehnt an den Prozess von Schneider und Hoff-



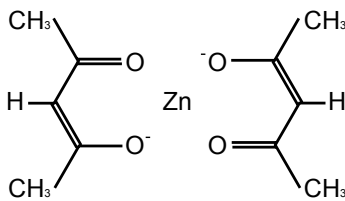


Abbildung 3.1: Zincacetylacetonat

mann [62]. Zinkoxidpartikel wurden aus der Lösung von Zincacetylacetonat Monohydrat<sup>1</sup> ( $\text{Zn}(\text{acac})_2$ , siehe Abbildung 3.1) in 2-Methoxyethanol<sup>2</sup> (MetOH) synthetisiert.  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  und 2-Methoxyethanol wurden im Verhältnis 1/10 eingewogen und im Ultraschallbad ca. 10 min in eine transparente Lösung gebracht. Schwebstoffe und Verunreinigungen der leicht trüben Lösung wurden durch einen Spritzenfilter mit einer Porengröße von 450 nm entfernt. Jeweils 20 ml wurden in einem Überdruckbehälter aus Teflon<sup>3</sup> in einer Haushaltsmikrowelle für 3 min bei 800 W aufgeheizt. Während der Behandlung wurde die Zersetzungstemperatur des  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  von etwa 130 °C überschritten und es reagierte zu Zinkoxid. Der unter Druck stehende Behälter wurde vor dem Öffnen mehrere Minuten unter fließendem Wasser abgekühlt. Die erhaltene milchig-weiße Suspension wurde wegen der innerhalb weniger Tage einsetzenden Sedimentation zeitnah weiterverarbeitet. Zur einfachen Beschreibung wird das Material im Folgenden gemäß dem Syntheseprozess als  $\mu\text{-ZnO}$  beschrieben.

Zur Herstellung von Massivkörpern wurde ein Gasdruckfiltrationsverfahren genutzt. Zu diesem Zweck wurde ein Druckgefäß konstruiert, in dem die Suspension mit Hilfe von Gasdruck filtriert werden kann. Eine schematische Zeichnung des Behälters ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Für eine Probe wurden jeweils 40 ml der Suspension von  $\mu\text{-ZnO}$  in den Behälter gegeben. Ein Sintermetallfilter<sup>4</sup> hält den Membranfilter<sup>5</sup>, mit dem die Partikel von der Suspension getrennt werden. Für die Filtration wurde mit synthetischer Luft<sup>6</sup> ein Gasdruck von 15 bar aufgebracht. Die Presslinge mit einem Durchmesser von 11 mm wurden nach der Entformung zunächst einige Tage unter Abdeckung an Luft getrocknet. Vor den weiteren Untersuchungen wurden die Proben mindestens 24 h bei 95 °C im Trockenschrank gelagert, um Lösungsmittelrückstände vollständig zu verdampfen. Während des Trocknens kam es bei den meisten Proben zu Rissbildung, so dass in den meisten Fällen nur Bruchstücke für die weiteren Analysen genutzt werden konnten. Die fragilen getrockneten Presslinge wurden vor dem Sintern kaltisostatisch gepresst, um die Dichte zu erhöhen und die Handhabbarkeit zu verbessern. Dazu wurden die Proben luftdicht

<sup>1</sup> 99,9 %, Sigma Aldrich    <sup>2</sup> 99,8 %, Sigma Aldrich    <sup>3</sup> Savillex, 120 ml Volumen, max. Überdruck: 5 bar    <sup>4</sup> SiKa-R 0,5, GKN Sinter Metal Filters, Radevormwald    <sup>5</sup> Isopore, Polykarbonat, 50 nm Porendurchmesser, Millipore, Schwalbach    <sup>6</sup> 80 % Stickstoff, 20 % Sauerstoff



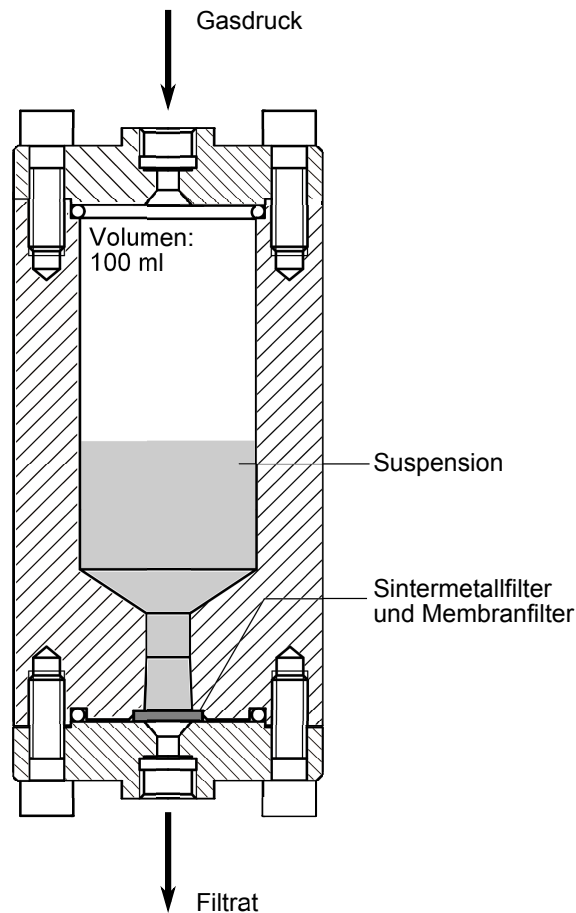


Abbildung 3.2: Gasdruckfiltrationsbehälter zur Herstellung von Massivproben aus der Suspension.

in eine flexible Form verbracht und in einer kaltisostatischen Presse<sup>7</sup> bei einem Druck von 250 MPa und einer Haltezeit von 1,5 min nachverdichtet.

### 3.1.2 C16-ZnO

Das verwendete Zinkoxid stammt aus der Entwicklung der Merck KGaA, Darmstadt und wird im Folgenden als C16-ZnO bezeichnet. Während der nasschemischen Synthese wurde Hexadekylsilan zur Syntheselösung gegeben. Das Molekül besteht aus einer 16-atomigen Kohlenwasserstoffkette, das über einem Siliziumatom an die Oberfläche des Zinkoxids anbindet. Die Adsorption begrenzt zum einen das Wachstum während der Synthese, zum anderen stabilisiert es die Partikel gegen unerwünschte Agglomeration. Die wenig polare Kohlenwasserstoffterminierung ermöglicht zudem die einfache Redispergierung der 8-12 nm<sup>8</sup> großen Partikel in unpolaren Lösungsmitteln.

<sup>7</sup> Weber KIP 100 E, Paul-Otto Weber GmbH, Remshalden    <sup>8</sup> Angabe Merck, bestimmt aus TEM-Aufnahmen

Für die Untersuchungen wurden dünne Schichten durch Aufschleudern hergestellt. Dazu wurde C16-ZnO mit verschiedenen Konzentrationen in Xylol<sup>9</sup> gegeben. Die Dispergierung wurde im Ultraschallbad vorgenommen, bis eine transparente Suspension erhalten wurde. Dünne Schichten wurden durch Aufschleudern von 100 µL Suspension (9 s bei 1250 U/min, dann 20 s bei 3500 U/min) auf Quarzsubstrate<sup>10</sup> mit den Abmessungen 20 · 20 · 1 mm<sup>3</sup> aufgebracht. Nach der Trocknung an Luft wurden die Schichten weitergehenden Wärmebehandlungen und Charakterisierungen unterzogen.

## 3.2 Thermogravimetrie

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und des thermischen Zersetzungsverhaltens wurden thermogravimetrische Untersuchungen mit angeschlossener Massenspektroskopie durchgeführt<sup>11</sup>. Dazu wurde das getrocknete Probenmaterial mit einer Heizrate von 10 °/min oxidativ unter Sauerstoff oder unter inerten Bedingungen in Argon aufgeheizt und die Masseänderung verfolgt. Die Reaktionsprodukte der thermischen Zersetzung wurden in dem angeschlossenen Massenspektrometer analysiert.

## 3.3 Gasadsorption

Die Adsorption von Gasmolekülen gibt Auskunft über die spezifische Oberfläche eines Pulvers sowie die Größe und Verteilung von Porosität in einem porösen Massivkörper. Im Folgenden sollen neben dem Messprinzip die Schritte zur Bestimmung der relevanten Größen kurz erläutert werden. Zur weiterführenden und detaillierten Beschreibung des Verfahrens wird auf die Literatur von Gregg [63] und Stech [64] verwiesen.

Die Methode der Gasadsorption beruht auf der Adsorption von Gasmolekülen auf der freien Probenoberfläche. Zu den möglichen Adsorptionsplätzen gehört die gesamte zugängliche Probenoberfläche. Neben der äußeren wird demnach auch die nicht abgeschlossene innere Oberfläche, also die Porenoberfläche von Gasmolekülen belegt. Die Poren werden wie in Tabelle 3.1 aufgezeigt nach IUPAC<sup>12</sup> in drei Klassen eingeteilt.

---

<sup>9</sup> 99 %, anhydrous, Sigma-Aldrich    <sup>10</sup> Zell Quarzglas, Geesthacht    <sup>11</sup> TG 209N1 mit Aelos QMS 403C, Netzsch, Selb    <sup>12</sup> International Union of Pure and Applied Chemistry

Tabelle 3.1: Einteilung der Porosität nach IUPAC.

Bezeichnung	Durchmesser (nm)
Mikroporen	$< 2$
Mesoporen	$2 - 50$
Makroporen	$> 50$

Das Verhalten der Ad- und Desorption wird durch eine Isotherme beschrieben. Hier wird für eine konstante Temperatur das adsorbierte Gasvolumen  $V$  als Funktion des Partialdrucks des Gases bezogen auf den Sättigungsdampfdruck  $p/p_0$  aufgetragen. Die Form der Isotherme gibt Auskunft über die Eigenschaften des Probenmaterials. [63] Als Adsorbat wurde, wie in den meisten Untersuchungen üblich, Stickstoff bei seiner Siedetemperatur von 77,4 K verwendet.

Typ-IV-Isothermen, wie in Abbildung 3.3 dargestellt, sind typisch für mesoporöse Proben. Sie sind gekennzeichnet durch ein hysteretisches Verhalten und eine Sättigung im Bereich hoher relativer Drücke. Beginnend bei geringen relativen Drücken tritt zunächst Monolagenadsorption, gefolgt von Multilagenadsorption auf, die sich durch ein konstant zunehmendes adsorbiertes Gasvolumen auswirkt. Bei hinreichend hohen Drücken kommt es in der Meso- und Makroporosität zu Kapillarkondensation des Gases. Das in den Poren kondensierte Gas verdampft während der Desorption verzögert, also bei geringeren relativen Drücken, und führt zur Ausbildung einer Hysterese.

In Abbildung 3.3 sind diejenigen Bereiche der Kurve unterlegt, aus denen verschiedene Informationen über die Probe gewonnen werden. Für relative Drücke von  $p/p_0 < 0,1$  findet, falls diese im Material vorhanden sind, die Füllung der Mikroporen statt. Im Bereich zwischen 0,05 und 0,3 sind die Voraussetzungen für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller (BET-Methode) gegeben [65]. Bei relativen Drücken größer 0,35 kann die schon erwähnte Kapillarkondensation in den Meso- und Makroporen auftreten. Die Porengrößenverteilung wird daher aus dem Desorptionsast der Isotherme zwischen 0,99 und 0,3 gewonnen.

Das maximal adsorbierte Gasvolumen gibt Auskunft über das totale Porenvolumen der Probe und wird üblicherweise für relative Drücke größer 0,95 erhalten, wenn die Isotherme in eine Sättigung übergeht. Falls Poren mit einem Radius von  $> 1 \mu\text{m}$  vorliegen, kommt es dagegen zu einem weiteren Anstieg des Volumens und es wird keine Sättigung erreicht. Das totale Porenvolumen kann in diesem Fall nur schwer bestimmt werden.

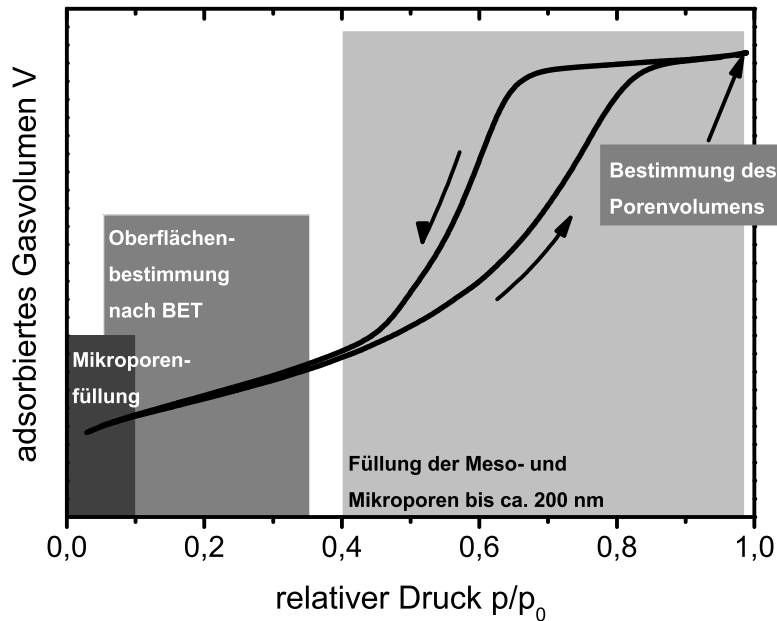


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung einer Typ-IV-Isotherme. Die für die Auswertung relevanten Bereiche des relativen Drucks sind unterlegt.

### 3.3.1 Spezifische Oberfläche

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) beruht auf der Annahme, dass alle Adsorptionplätze auf der ebenen Oberfläche energetisch gleichwertig sind [65]. Außerdem werden Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen ausgeschlossen. So wird aus der Monoschichtkapazität des adsorbierten Gases sowie der mittleren Fläche eines adsorbierten Moleküls und der Avogadrokonstanten die spezifische Oberfläche  $S_m$  ermittelt. Eine Einschränkung der Anwendbarkeit der BET-Methode bezieht sich auf die Typen der Isothermen. So ist die Methode streng genommen nur für nicht- und mesoporöse Materialien anwendbar, die Typ-II- und Typ-IV-Isothermen zeigen.

Die spezifische Oberfläche  $S_m$  kann mittels der theoretischen Dichte  $\rho_{th.}$  und einer Konstante nach Gleichung 3.1 in eine mittlere Partikelgröße  $D$  der Probe überführt werden. Dabei ist zu beachten, dass die Geometrie der Partikel in diesem Modell als kugelförmig vorausgesetzt wird.

$$D = \frac{6000}{S_m \rho_{th.}} [nm] \quad (3.1)$$

### 3.3.2 Messung und Probenpräparation

Die Proben wurden in einem Gerät vom Typ Autosorb 3B<sup>13</sup> vermessen. Vor der Messung wurde zur Entfernung von adsorbiertem Wasser oder Lösungsmittel jede Probe mindestens 20 h bei 200 °C unter Vakuum ausgeheizt. Die Auswertung für die spezifische Oberfläche  $S_m$  erfolgte nach der BET-Methode aus Datenpunkten im Bereich  $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,3$ .

#### 3.3.2.1 C16-ZnO

Die Gasadsorption wurde an Pulverproben von C16-ZnO gemessen. Jeweils  $> 1$  g des Pulvers wurden zunächst für 1 h bei Temperaturen von 500, 600, 700, 800, 900 und 1000 °C in einem Kammerofen<sup>14</sup> gesintert und vor der Messung mindestens 20 h unter Vakuum ausgeheizt und von adsorbiertem Lösemittel befreit. Es wurden der Adsorptions- sowie der Desorptionsast mit je 41 Datenpunkten gemessen.

#### 3.3.2.2 $\mu$ -ZnO

Für ZnO aus  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  wurde die Adsorption an Bruchstücken von Massivproben aus der Druckfiltration untersucht. Wegen der geringen Probenmasse und der daraus resultierenden geringen Oberflächen wurden zusätzlich zu den Proben Glasstäbe mitgemessen, um das Gesamtvolumen des Probenraums zu verringern. Ebenso wurde eine Einteilung in drei Chargen vorgenommen, die schrittweise für jeweils eine Stunde bei aufeinander folgenden Temperaturen im Abstand von 300 °C und einer Aufheizrate von 10 °/min gesintert wurden. Nach der Haltezeit erfolgte die Abkühlung im Ofen. Nach jeder Temperaturbehandlung wurde die Probencharge per Stickstoffadsorption vermessen. Jeweils ein Probenstück wurde zwecks weiterer Untersuchungen nach jeder Messung aus der Charge entnommen. Die restlichen Proben der Charge wurden anschließend gemäß dem Temperaturprogramm der nächsthöheren Temperatur ausgesetzt. Tabelle 3.2 gibt eine Übersicht der Temperaturbehandlungen der drei Probenchargen.

## 3.4 Röntgenbeugung

Es wurden Röntgenbeugungsexperimente an zwei unterschiedlichen Geräten durchgeführt. Neben Messungen bei Raumtemperatur an zuvor gesinterten Proben wurden in-situ Diffraktogramme während eines Heizprogramms aufgenommen.

<sup>13</sup> Quantachrome, Boynton Beach FL, USA    <sup>14</sup> Nabertherm 1100, Lilienthal; Heizrate: 10 °/min, Abkühlen durch Abstrahlung

Tabelle 3.2: Einteilung der Proben aus  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  in Chargen und Angabe der aufeinander folgenden Sintertemperaturen für jeweils 1 h Haltezeit.

Charge Nr.	$T_1$	$T_2$	$T_3$
1	200 °C	500 °C	800 °C
2	300 °C	600 °C	900 °C
3	400 °C	700 °C	

### 3.4.1 Raumtemperaturmessungen an gesinterten Proben

Für die Raumtemperaturmessungen an gesinterten Proben wurde Siemens D5000<sup>15</sup> mit Ni-gefilterter  $\text{Cu K}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,5406 \text{ nm}$ ) und einem Graphit-Sekundärfilter verwendet. Die Aufnahme der Diffraktogramme erfolgte mittels eines Szintillationszählers in Bragg-Brentano-Geometrie mit einer Schrittweite von  $\Delta 2\theta = 0,2^\circ$ .

### 3.4.2 Hochtemperaturmessungen

Es wurden in-situ Messungen während des Aufheizens von Pulver aus der nasschemischen Synthese von  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  durchgeführt. Zur Messung wurde ein Bruker D8 Advance<sup>16</sup> mit  $\text{Cu K}_\alpha$ -Strahlung eingesetzt, das mit einer Hochtemperaturkammer<sup>17</sup> sowie einem Szintillationszähler und zusätzlich einem positionssensitivem Detektor ausgestattet ist, der einen Winkelbereich von  $2\theta = 11^\circ$  abdeckt<sup>18</sup>. Während einer Aufheizrate von  $0,33^\circ/\text{min}$  wurde beginnend bei  $30^\circ\text{C}$  in Schritten von  $10^\circ\text{C}$  ein Diffraktogramm für den Winkelbereich von  $30^\circ \leq 2\theta \leq 41^\circ$  aufgenommen. Im untersuchten Winkelbereich treten für ZnO drei intensive Reflexe  $[010]$ ,  $[002]$  und  $[011]$  auf, die im Anschluss an die Messung analysiert wurden. Zusätzlich wurde mit dem Szintillationszähler jeweils ein Diffraktogramm über den Winkelbereich zwischen  $15^\circ$  und  $90^\circ$  bei einer Schrittweite von  $0,02^\circ$  vor und nach dem Tempern aufgenommen.

Messungen am Material C16-ZnO wurden im gleichen Gerät bis zu einer Temperatur von  $1200^\circ\text{C}$  vorgenommen. Der Winkelbereich für die Hochtemperaturmessung lag ebenfalls bei  $30^\circ \leq 2\theta \leq 41^\circ$  mit einer Schrittweite für die Temperatur von  $5^\circ\text{C}$ . Eine anschließende Aufnahme des Diffraktogramms nach dem Abkühlen überspannte den Winkelbereich  $15^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ .

Für das Material  $\mu\text{-ZnO}$  wurden die folgenden Schritte zur Auswertung ausgeführt. Die Diffraktogramme über den großen Winkelbereich wurden nach dem Rietveldverfahren angepasst und Werte für die mittlere Kristallitgröße bestimmt. Ebenso wurden die bei der in-situ-Messung erhaltenen Diffraktogramme im Hinblick auf

<sup>15</sup> Siemens, München <sup>16</sup> Bruker AXS, Karlsruhe <sup>17</sup> Anton Paar HTK 1200N <sup>18</sup> Bruker AXS VÅNTEC

die Kristallitgröße entlang der dem Reflex zugehörigen kristallographischen Richtung analysiert. Die Reflexe wurden dazu jeweils einzeln mit einer Lorentzfunktion gemäß Gleichung 3.2 angepasst.

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2} \quad (3.2)$$

$y$  beschreibt die Intensität,  $y_0$  ist die Korrektur des Untergrundrauschens und  $A$  ist die Fläche unter der Kurve.  $x$  steht für den Beugungswinkel und  $x_c$  für den Beugungswinkel im Zentrum des Reflexes.  $w$  liefert die Halbwertsbreite ( $FWHM$ )<sup>19</sup>, die mittels der Scherrer Gleichung 3.3 in die Kristallitgröße  $G$  umgerechnet wurde.

$$G = K \frac{\lambda}{FWHM \cos(\theta)} \quad (3.3)$$

Der Geometriefaktor  $K$  beschreibt die mittlere Form des Kristallits. Im vorliegenden Fall war die Form des Kristallits zunächst nicht näher bekannt. Zur einfacheren Darstellung und Vergleichbarkeit wurde der Geometriefaktor in allen Berechnungen zu  $K = 1$  gewählt.

## 3.5 Transmissionselektronenmikroskopie

Es wurden Aufnahmen von Partikeln im hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop (HRTEM) angefertigt<sup>20</sup>. Das Gerät ist mit einer LaB<sub>6</sub>-Kathode ausgestattet und besitzt eine nominelle Beschleunigungsspannung von 200 kV. Die Bilder wurden mit einer CCD-Kamera vom Typ KeenView G2<sup>21</sup> aufgenommen.

Die Suspension mit den Partikeln wurde direkt nach der mikrowellenunterstützten Synthese mit dem Lösungsmittel 2-Methoxyethanol verdünnt und auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes Kupfernetz<sup>22</sup> aufgetropft. Nach dem Trocknen wurde die Probe mit einer dünnen Schicht Kohlenstoff bedampft<sup>23</sup>, um Aufladung im Elektronenstrahl zu vermeiden. Es wurden Untersuchungen von Partikeln direkt nach der Synthese sowie nach Auslagerung für 1 h bei 500 °C durchgeführt. Dazu wurde ein Kupfernetz in gleicher Weise präpariert und vor der Beschichtung mit Kohlenstoff für 1 h in nicht oxidativer Argonatmosphäre bei 500 °C ausgelagert.

<sup>19</sup> Full Width at Half Maximum    <sup>20</sup> FEI CM20, FEI, Eindhoven, Niederlande    <sup>21</sup> Olympus, Münster    <sup>22</sup> holey carbon, Plano Nr S147-4    <sup>23</sup> Baltec Med-010, BalTec, Liechtenstein

## 3.6 Dilatometrie

Das Verdichtungsverhalten der Massivproben aus  $\mu$ -ZnO wurde in einem Dilatometer<sup>24</sup> untersucht. Zuvor wurde durch manuelles Schleifen auf feinem Schleifpapier<sup>25</sup> eine homogene Dicke eingestellt. Jeweils eine Probe wurde an Luft mit einer Aufheizrate von 25 °/min auf die Maximaltemperatur von 600, 700, 800 und 900 °C gebracht und bei einer Haltezeit von 4 h gesintert. Zum Ende der Haltezeit wurde die Heizung abgestellt, und die Abkühlung erfolgte im Gerät.

## 3.7 Dichtebestimmung

Die Dichte der Proben nach dem Sintern wurde gemäß der Norm ASTM C 20-92 nach dem archimedischen Verfahren der Auftriebsmessung bestimmt [66]. Vor der Trockenwiegung wurden die Proben mindestens 24 h bei 95 °C getrocknet. Zur Nasswiegung wurden die Proben mindestens 3 h bei ca. 20 mbar mit Wasser infiltriert. Außerdem wurden die Dichten mittels der Gefügeanalyse an Querschnitten bestimmt. Die Vorgehensweise ist in Kapitel 3.8 beschrieben.

## 3.8 Gefügeanalyse

Zur Herstellung von Querschnitten wurden die gesinterten Proben zunächst in Harz eingebettet<sup>26</sup>, mindestens 2 h in einem Exsikkator bei ca. 20 mbar entgast und anschließend mindestens 4 h bei 60 °C ausgehärtet. Mit einer Schleifmaschine und SiC-Schleifpapier mit 500er Körnung<sup>27</sup> wurden die Querschnitte geschliffen und mit Diamantpaste<sup>28</sup> poliert. Der finale Polierschritt wurde mittels Ionenstrahlpolieren mit dem Gerät Bal-Tec RES 101<sup>29</sup> in Zusammenarbeit mit dem IKTS in Dresden realisiert. Durch diese Methode konnte schonend eine mehrere  $\mu$ m dicke Oberflächenschicht zerstörungsfrei entfernt werden, so dass eine Untersuchung des feinporens Gefüges am Rasterelektronenmikroskop möglich wurde. Die Querschnittsbilder für die Gefügeanalyse von Proben, die bei 600 °C und 700 °C gesintert wurden, wurden mit dem Detektor für Rückstreuielektronen (BSE)<sup>30</sup> aufgenommen, da hier ein höherer Kontrast zur Unterscheidung einzelner Körner erreicht werden konnte.

Mittels hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie<sup>31</sup> wurden Aufnahmen sowohl von Querschnitten als auch Aufsichten verschiedener Proben erzeugt. Für

---

<sup>24</sup> DIL 402E, Netzsch, Selb    <sup>25</sup> Struers, Willich    <sup>26</sup> Buehler Epoplast    <sup>27</sup> Stuers, Willich  
<sup>28</sup> 15  $\mu$ m, 6  $\mu$ m, 3  $\mu$ m, 1  $\mu$ m, DP-Paste, Struers, Willich    <sup>29</sup> BalTec, Liechtenstein    <sup>30</sup> Backscattered Electron    <sup>31</sup> Philips XL 30 FEG, Eindhoven, Niederlande



Aufnahmen von Schichten und Partikeln wurden die Proben zuvor mit Kohlenstoff bedampft, um eine Aufladung im Elektronenmikroskop zu vermeiden<sup>32</sup>. Die Analyse des Gefüges gesinterter Proben wurde auf zwei Arten vorgenommen.

#### **Linearabschnittsmethode**

Die mittlere Korngröße wurde mit der Linienabschnittsmethode nach Heyn gemäß ASTM E 112-95 [67] an elektronenmikroskopischen Gefügebildungen aus Bereichen im Zentrum der Probe bestimmt. Zur Bestimmung der Linienabschnitte und zur Auswertung wurde die Software Lince verwendet<sup>33</sup>. Über eine Gefügebildung wurde jeweils ein Linienmuster mit horizontalen, vertikalen und diagonalen Linien gelegt und Bereiche für die Phasen und Körner sowie Phasen- und Korngrenzen markiert. Mittels der Kalibration auf den Abbildungsmaßstab und mit Hilfe des Umrechnungsfaktors von 1,56 wurden die mittlere Linienabschnittslänge und die Korngröße berechnet. Der Zweitphasenanteil wurde ebenfalls als Ergebnis ausgegeben. Im vorliegenden Fall entspricht diese zweite Phase der Porosität.

#### **Schwellwertmethode**

Als weitere Methode zur Auswertung der Gefügebildungen wurde die Schwellwertmethode genutzt, anhand derer für jede Aufnahme die Bereiche der Porosität und des Materials markiert und mit der Software ImageJ<sup>34</sup> hinsichtlich der Porenfläche ausgewertet wurden. Aus den erhaltenen Porenflächen wurde durch Klassifizierung eine Porenflächenverteilung erhalten. Der Anteil der Porenfläche an der Gesamtfläche erlaubte die Bestimmung der relativen Dichte aus den Querschnittsaufnahmen.

### **3.9 Weißlichtinterferometrie**

Zur Bestimmung der Dicken von dünnen Schichten wurde ein Weißlichtinterferometer des Typs NV6200<sup>35</sup> genutzt. Die Weißlichtinterferometrie ermöglicht die Vermessung der Topografie von Flächen bis zu einigen mm<sup>2</sup> mit der lateralen Auflösung optischer Mikroskopie. Zusammen mit der Höheninformation, die eine Auflösung im nm-Bereich bietet, ist somit die Analyse der Topografie hinreichend reflektiver Oberflächen möglich. An einer Stufe von der Schicht zum Substrat, die durch Freikratzen der Schicht erzeugt wurde, wurde aus mehreren Messungen an verschiedenen Positionen die mittlere Schichtdicke bestimmt.

Das Prinzip der Weißlichtinterferometrie ist in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt. Es basiert auf der Wechselwirkung von an der Probenoberfläche reflektiertem

---

<sup>32</sup> Sputter Coater SCD 050, Balzers, Liechtenstein      <sup>33</sup> Version 2.4.2 $\beta$ , Sergio Luis dos Santos e Lucato, TU Darmstadt, FB Materialwissenschaften, FG Nichtmetallisch-Anorganische-Werkstoffe      <sup>34</sup> Version 1.43s, U. S. National Institutes of Health, Bethesda MD, USA, <http://rsb.info.nih.gov/ij/>      <sup>35</sup> Zygo, Middlefield CT, USA

Licht mit dem an einer Referenzfläche reflektiertem Licht. Dazu wird das Licht einer weißen Lichtquelle zunächst geteilt und zum einen an einem Referenzspiegel reflektiert. Der andere Teil wird auf die Oberfläche geführt. Das von der Probenoberfläche zurückgeworfene Licht wird wieder mit dem Referenzstrahl zusammengeführt. Für eine bestimmte Probenhöhe an einer bestimmten Position der Probe interferieren die Strahlen, so dass sich in der Kamera ein Interferenzmuster ergibt. Aus diesem Muster wird eine Information über das Profil der Probe erhalten, indem durch relatives Verfahren der Probe gegenüber der Optik für jeden betrachteten Bereich der Probe eine Höheninformation gewonnen wird. Das Verfahren mittels eines Piezoaktors erfolgt mit hoher Genauigkeit und erlaubt eine hohe Auflösung für die Tiefeninformation.

### 3.10 Nanoindentation

Die Eigenschaften nanokristalliner, poröser Gefüge dünner Schichten sind mit direkten Methoden nur sehr schwer und unter hohen präparativem Aufwand zugänglich. Folglich ist eine direkte Beobachtung der Gefügeentwicklung mit mikroskopischen Methoden durch die Auflösung und die Art der verfügbaren Präparationsmethoden begrenzt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde daher eine Methode gesucht, die einen indirekten Zugang zur Erfassung der Gefügeentwicklung bietet. Der Elastizitätsmodul (E-Modul) ist eine wohlbekannte Materialkonstante. Er ist abhängig von dem Anteil und der Verteilung der Porosität, die als zweite Phase in einem porösen Körper vorliegt. Er beschreibt folglich den Widerstand des porösen Netzwerks

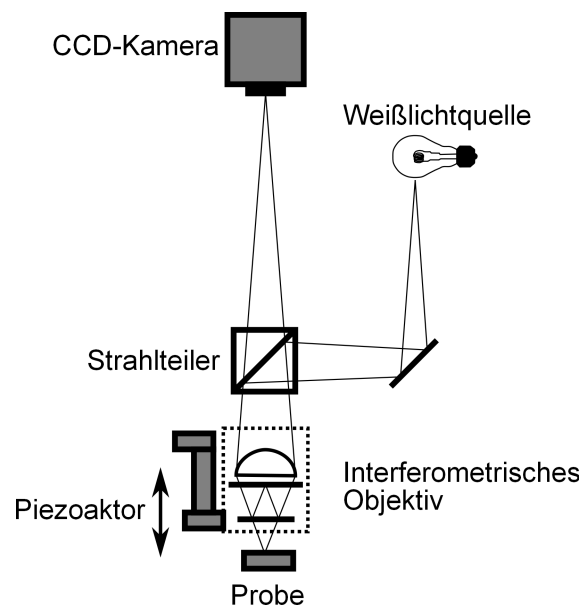


Abbildung 3.4: Schematischer Strahlengang in einem Weißlichtinterferometer (nach [68]).

gegen elastische Verformung. Die Konnektivität des Netzwerks, also der Anteil von Materialverbindungen in einem bestimmten Volumen, hat dabei unabhängig von der Dichte einen entscheidenden Einfluss auf die Steifigkeit. Während des Sinterns wird zunächst die Konnektivität durch die Halsbildung und in der Folge der E-Modul durch Verdichtung erhöht. Mit der Messung des E-Moduls kann also die Entwicklung der Konnektivität und der Dichte eines porösen, partikulären Netzwerks verfolgt werden.

Die Nanoindentation ermöglicht die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften sehr kleiner Probenvolumina und ist eine weit verbreitete Methode zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften dünner Filme. Das Prinzip beruht auf der mechanischen Antwort der Probe auf einen durch einen harten Stempel erzeugten Eindruck. Während der Messung werden die Last und die Eindringtiefe aufgezeichnet, woraus anschließend die Härte sowie die elastischen Eigenschaften in Form des reduzierten Elastizitätsmoduls erhalten werden. So können Proben nach verschiedenen Behandlungen miteinander verglichen und Änderungen der Konnektivität und der Dichte durch Sintern analysiert werden.

Während der Indentation eines steifen Stempels in ein weniger steifes Volumen kommt es im Allgemeinen zu einer elastischen und einer plastischen Verformung des Probenmaterials. Aus der aufgebrachten Last und der Größe des zurückbleibenden Eindrucks wird die Härte der Probe bestimmt. In konventionellen Verfahren wird die Größe des Eindrucks nach der Entlastung optisch vermessen. Im Gegensatz dazu sind die Dimensionen der Eindrücke bei der Nanoindentation sehr klein, so dass eine optische Vermessung experimentelle Schwierigkeiten mit sich bringt. Daher wird die Fläche des Eindrucks rechnerisch aus der Indentergeometrie und der Eindringtiefe ermittelt. Während eines Eindrucks werden daher sowohl die Last als auch die Eindringtiefe oder Verschiebung des Eindruckstempels aufgezeichnet.

### 3.10.1 Experimentelle Grundlagen

Eindruckversuche können entweder weg- oder lastgesteuert durchgeführt werden. Dabei sind die meisten Geräte so konstruiert, dass sie bei einer vorgegebenen Last die Verschiebung detektieren, also lastgesteuert arbeiten. Üblicherweise wird die Last während eines Testzyklus kontinuierlich bis zu einer Maximallast  $P_{max}$  aufgebracht. Die Entlastung schließt sich direkt oder nach einer Haltezeit an und ist ebenfalls kontinuierlich. Die Antwort der Probe auf die mechanische Belastung hat Einfluss auf die Erscheinung der Last-Verschiebungskurve. Die Eigenschaften der Probe werden in verschiedenen Last-Verschiebungskurven wiedergegeben. Abbildung 3.7 zeigt modellhaft mögliche Kurven mit den zugehörigen Materialeigenschaften.

Durch Variation des Belastungszyklus können zusätzlich Informationen gewonnen werden. Eine inkrementelle Erhöhung der Last und eine Teilentlastung bei jedem Teilschritt lassen beispielsweise Rückschlüsse auf die Änderung der Eigenschaften mit der Eindringtiefe zu. Durch das Einfügen einer Haltezeit bei Maximallast kann das Kriechverhalten untersucht werden, das sich durch ein zeitabhängiges Einsinken des Indenters in die Probe auswirkt.

Bei der Versuchsführung sind grundlegende Dinge zu berücksichtigen. Thermischer Drift tritt aufgrund von Temperaturunterschieden zwischen Indenter und Probe auf. Der Einfluss auf die Messung ist mit Kriechen vergleichbar. Die meisten Geräte verfügen über eine automatische Korrektur. Dazu wird mittels einer Haltezeit bei geringen Lasten der Einfluss bestimmt und bei den folgenden Messungen berücksichtigt. Um den thermischen Drift gering zu halten ist es wichtig, dass sich die Probe mit dem Gerät im thermischen Gleichgewicht befindet. Die Proben sollten daher lange genug vor der Messung in einer möglichst konstant temperierten Umgebung in der Nähe des Geräts gelagert werden. Ebenso wichtig ist die mechanische Entkopplung des Messgeräts von der Umgebung. Da sowohl sehr geringe Lasten im Bereich von  $\mu\text{N}$  bis  $\text{mN}$  als auch Verschiebungen in der Größenordnung von  $\text{nm}$  gemessen werden, sind Einflüsse durch Schwingungen aus der Umgebung möglichst auszuschließen. Dies wird in der Praxis durch eine gedämpfte Lagerung z.B. auf Luftkissen erreicht.

Die Probenbeschaffenheit unterliegt außerdem bestimmten Anforderungen. Eine erhöhte Rauigkeit der Oberfläche wirkt sich nachteilig auf die korrekte Angabe der Eindringtiefe aus. Da die Indenterfläche aus der Eindringtiefe bestimmt wird, hat die Oberflächenrauigkeit Einfluss auf die Genauigkeit zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften. Die Proben sollte daher möglichst eben sein mit einer geringen Oberflächenrauigkeit im Bereich weniger  $\text{nm}$ . Die Ausrichtung der zu messenden Oberfläche sollte zudem möglichst senkrecht zur Richtung des Eindrucks sein.

Bei der Nanoindentation kommen entweder sphärische oder pyramidale Indentergeometrien zum Einsatz. Die überwiegend verwendeten Diamantstempel besitzen eine große Härte sowie einen hohen Elastizitätsmodul und damit eine geringe Verformung unter Last. Die Berkovichgeometrie ist weit verbreitet und besteht aus einer Pyramide, deren drei Flächen in einem Winkel von  $65,3^\circ$  zueinander stehen. Wegen der Beschränkung auf drei Flächen können diese Indenter vergleichsweise einfach hergestellt werden und besitzen daher Vorteile gegenüber vierflächigen Spitzen nach Knoop, Vickers, Brinell oder der Würfecke. Die Indenterspitze kann nicht als ideal scharfe Spitze betrachtet werden, sondern sie besitzt einen typischen Radius von etwa  $100\text{ nm}$ . Bei geringen Eindringtiefen von wenigen  $10\text{ nm}$ , die vor allem bei

der Messung dünner Filme relevant sind, hat die Rundung der Indenterspitze einen Einfluss auf das Eindringverhalten. So kann in diesem Fall der Berkovichindenter als sphärischer Indenter betrachtet werden. Die Eindringtiefe  $h_s$ , bei der die runde Spitze die Flächen eines Konus berührt, hängt dabei vom Radius der Spitze  $R$  und dem Halbwinkel der Kugel  $\alpha$  ab (siehe Gleichung 3.4).

$$h_s = R(1 - \sin \alpha) \quad (3.4)$$

Abbildung 3.5 stellt die Verhältnisse an der Spitze eines solchen Indenters modellhaft dar. Ein Eindruck eines pyramidalen Indenters mit abgerundeter Spitze ist gleich zu setzen mit dem eines sphärischen Indenters, wenn das Verhältnis der Eindringtiefe  $h_t$  zum Radius der Spitze  $R$   $h_t/R < 0,073$  ist. Eine scharfe Indenterspitze dominiert den Eindruck für  $h_t/R \gg 0,073$ . Im Zwischenbereich ist der Stempel als Konus mit runder Spitze zu beschreiben. Der Einfluss der Spitzenrundung bei geringen Eindringtiefen wird in der Regel von der Flächenberechnungsfunktion des Messgeräts berücksichtigt [69].

Rein sphärische Indenter besitzen Spitzenradien im Bereich einiger 100 nm. Sie bieten einen weichen Übergang von plastischer zu elastisch-plastischer Verformung und eignen sich vorwiegend zur Messung von weichen Materialien. Wegen der einfacheren Handhabbarkeit werden sie als sphäro-konische Indenter eingesetzt.

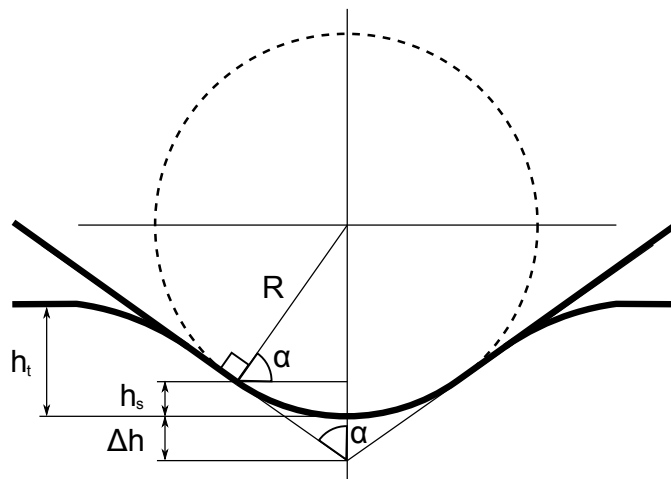


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung einer sphäro-konischen Indenterspitze. Die Konusfläche trifft bei einer Eindringtiefe von  $h_s$  auf die Rundung der Kugelspitze. Bei einem Konuswinkel von  $\alpha = 70,3^\circ$  wird das Verhalten von der Kugelrundung dominiert für  $h_t/R < 0,073$ , bei  $h_t/R \gg 0,073$  wird die Belastung durch den Konus dominiert (nach [69]).

### 3.10.2 Die Last-Verschiebungskurve

Während der plastische Anteil der Verformung irreversibel ist und als Eindruck zurückbleibt, geht die reversible elastische Verformung bei der Entlastung zurück. Das Verformungsverhalten ist daher zu Beginn der Entlastung linear. Aus der Proportionalität der Last mit der Verschiebung im anfänglichen Teil der Entlastung der Last-Verschiebungskurve lässt sich der Elastizitätsmodul (E-Modul) des Materials bestimmen (siehe Abbildung 3.6).

Das Aussehen der Last-Verschiebungskurve hängt ab von den mechanischen Eigenschaften des untersuchten Materials sowie von Ereignissen, die während der Belastung oder Entlastung stattfinden. In Abbildung 3.7 sind verschiedene Fälle für die Form von Last-Verschiebungskurven aufgeführt. Die Verläufe auf der linken Seite (Abbildungen 3.7a), b) und c)) zeigen unterschiedliches Materialverhalten beginnend beim ideal elastischen Körper in a), bei dem eine rein elastische Verformung ohne Plastizität auftritt. In der Realität häufiger anzutreffen ist das Verhalten, das in b) für einen spröden Körper gezeigt ist. Hier bleibt ein Eindruck zurück, der Anteil der plastischen Verformung ist allerdings wesentlich geringer als beim duktilen Körper in c). Auf der rechten Seite in den Teilabbildungen d), e) und f) sind die

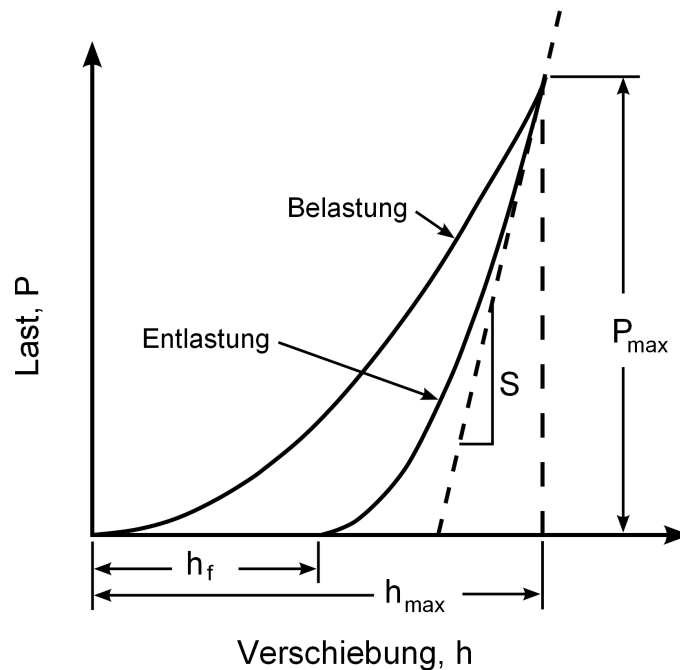


Abbildung 3.6: Typische Last-Verschiebungskurve für einen Belastungszyklus der Nanoindentation. Die Probe wird bis zur maximalen Last  $P_{max}$  belastet und anschließend wieder entlastet.  $h_f$  beschreibt die Tiefe des erzeugten Eindrucks. Aus der Steigung  $S$  im Punkt der Entlastung kann der Elastizitätsmodul bestimmt werden (nach [70]).

Auswirkungen von Materialveränderungen während des Eindrucks auf die Form der Kurve dargestellt. Das Teilbild in d) zeigt einen Sprung der Kurve in der Entlastung, der durch einen druckinduzierten Phasenwechsel erzeugt wird. Gibt die Probe in der Belastungsphase spontan nach (siehe e)), so kommt es zum „pop-in“-Effekt, der die Kurve sprungartig zu höheren Eindringtiefen verschiebt. Schließlich führt Kriechen dazu, dass die Steigung zu Beginn der Entlastung ein entgegengesetztes Vorzeichen erhält (siehe f)).

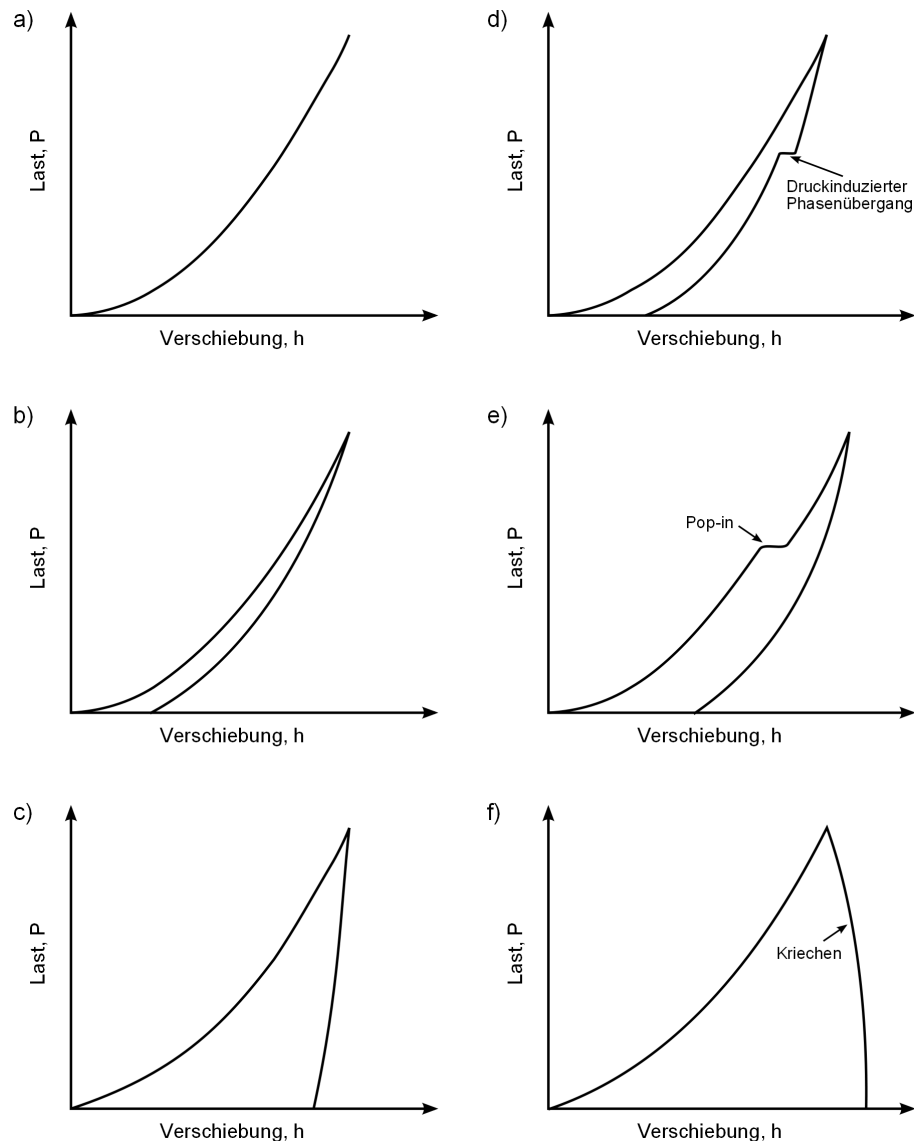


Abbildung 3.7: Schematisch sind Last-Verschiebungskurven für verschiedene Materialien und Antwortverhalten auf die mechanische Belastung dargestellt. a) Ideal elastischer Festkörper, b) spröder Festkörper, c) duktiler Festkörper, d) kristalliner Festkörper mit druckinduzierter Phasenumwandlung, e) spröder Festkörper mit „pop-in“-Effekt während der Belastung, f) kriechfähiger Festkörper (nach [69]).

### 3.10.3 Bestimmung des Elastizitätsmoduls

Aus der elastischen Reaktion während der Entlastung kann mittels der Nanoindentation der Elastizitätsmodul bestimmt werden. Die Berechnung geschieht grundsätzlich nach Gleichung 3.5

$$E^* = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{dP}{dh} \frac{1}{\sqrt{A}} \quad (3.5)$$

mit der projizierten Fläche des Eindrucks unter Last  $A$  und der Steigung der Last-Verschiebungskurve zu Beginn der Entlastung  $\frac{dP}{dh}$ . Der Parameter  $E^*$  setzt sich aus der Summe der reduzierten Moduln des Indenters  $E'_i$  und der Probe  $E'$  gemäß Gleichung 3.6 zusammen.

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1}{E'} + \frac{1}{E'_i}. \quad (3.6)$$

Der reduzierte Modul berücksichtigt die Tatsache, dass der Spannungszustand im Bereich des Eindrucks triaxial ist und aufgrund der lateralen Einschränkung einen hohen Anteil hydrostatischen Drucks aufweist. Der Zusammenhang zum E-Modul kann laut Gleichung 3.7 über die Poissonzahl  $\nu$  hergestellt werden.

$$E' = \frac{E}{(1 - \nu^2)} \quad (3.7)$$

Da die Spannungen und Dehnungen im Volumen unter dem Indenter inhomogen sind, beschreibt der reduzierte Modul lediglich einen gemittelten Wert. Für die Messung dünner Schichten wird das mechanische Verhalten durch den Abstand des Eindrucks zum Substrat bestimmt, wenn Substrat und Schicht unterschiedlich große E-Moduln aufweisen und die Eindringtiefe in der Größenordnung der Schichtdicke liegt. Üblicherweise gilt für die Praxis die Übereinkunft, dass Einflüsse des Substrats bei einer Eindringtiefe von 10 % der Schichtdicke vernachlässigt werden können. Diese 10 %-Regel besitzt allerdings bisher keinen belastbaren physikalischen Hintergrund und ist bei der Untersuchung sehr dünner Schichten mit Dicken von wenigen zehn bis hundert nm wegen der resultierenden sehr geringen Eindringtiefen auch nicht immer einzuhalten.

Der gemessene Elastizitätsmodul dünner Schichten ist also abhängig von der Schichtdicke und dem Abstand des Eindrucks zum Substrat. Während an der Oberfläche des Systems, also bei einer Eindringtiefe  $t = 0$  der gemessene Modul dem der Schicht entspricht, so gilt für Eindringtiefen, die im Bereich der Schichtdicke und darüber liegen, dass der gemessene Modul dem des Substrats entsprechen sollte. Die Messung der elastischen Eigenschaften bei sehr geringen Eindringtiefen von wenigen



nm ist dabei anfällig gegen Faktoren wie Oberflächenrauigkeit, Spitzenrundung oder ungleichmäßige Form der Indenterspitze. Verlässlichere Werte werden üblicherweise bei größeren Eindringtiefen erlangt, wobei der Einfluss des Substrats berücksichtigt werden muss. Die Abhängigkeit des gemessenen Moduls  $E'$  von der Eindringtiefe zwischen dem der Schicht  $E_f$  bei geringen Tiefen und dem des Substrates bei großen Eindringtiefen  $E_s$  kann dabei von einer zunächst unbestimmten Funktion  $\Phi(x)$  beschrieben werden (siehe Gleichung 3.8).

$$E' = E'_s + (E'_f - E'_s) \Phi(x) \quad (3.8)$$

Die Gewichtsfunktion  $\Phi$  gilt für ähnliche Poissonkoeffizienten von Schicht und Substrat. Sie wird 1, wenn kein Kontakt besteht und 0 für sehr große Eindringtiefen.

Der Parameter  $x$  beschreibt die relative Eindringtiefe, die in Bezug auf die Schichtdicke betrachtet wird. Wegen des Einflusses der Spitzenrundung bei geringen Eindringtiefen von wenigen 10 nm und einem Spitzenradius  $R$  eines pyramidalen Indenters von 100 nm kann der Kontaktradius der Indenterfläche  $a$  als charakteristische Größe für  $x$  als  $x = a/t$  herangezogen werden. Der Zusammenhang zwischen  $a$ ,  $R$  und der Eindringtiefe  $h_c$  ist für diesen Fall  $a = (2Rh_c)^{1/2}$ . Die Schichtdicke  $t$  ändert sich zudem mit der Eindringtiefe und wird gemäß Gleichung 3.9 um den Beitrag des Eindrucks zu einer effektiven Schichtdicke  $t_{eff}$  korrigiert.

$$t_{eff} = t - \frac{h_c}{3} \quad (3.9)$$

Für einen gegebenen E-Modul der Schicht  $E'_s$  und mit Hilfe der Funktion  $\Phi$  kann so aus einer Reihe von Eindrücken bei verschiedenen Lasten und bei verschiedenen Eindringtiefen der Modul der Schicht ermittelt werden. Die Funktion  $\Phi(a/t)$  wird durch Fit aus den experimentellen Daten, also des gemessenen Moduls  $E'$  als Funktion von  $a/t$  bestimmt. Zwei Funktionen wurden in der vorliegenden Arbeit angewendet und miteinander sowie mit direkten Messwerten verglichen.

Einen experimentellen Ansatz liefert die Exponentialfunktion:

$$\Phi_{exp} = \exp(-\alpha x) \quad (3.10)$$

mit dem Fitparameter  $\alpha$ . Sie generiert einen fließenden Übergang zwischen den Extremen und eine asymptotische Annäherung an den E-Modul der Schicht [71].

Gao et al. [72] entwickelten einen analytischen Ansatz, der den Eindruck eines zylindrischen Stempels in einen halbusendlichen Körper beschreibt, der mit einer dünnen Schicht eines anderen Materials belegt ist. Die Funktion  $\Phi_{Gao}$  für das Modell nach Gao lautet

$$\Phi_{Gao} = \frac{2}{\pi} \arctan \frac{1}{x} + \frac{1}{2\pi(1-\nu)} \left[ (1-2\nu) \frac{1}{x} \ln(1+x^2) - \frac{x}{1+x^2} \right] \quad (3.11)$$

Bei beiden Funktionen gilt für die Variable  $x = a/t$ .

Die experimentellen Ergebnisse wurden mit den Gleichungen 3.10 und 3.11 angepasst und ausgewertet. Als Referenz wurde für jede Probe der Messwert bei 100  $\mu\text{N}$  herangezogen und zusammen mit den Werten aus den Modellrechnungen dargestellt.

### 3.10.4 Probenvorbereitung und Messung

Zur Untersuchung der dünnen Schichten nach verschiedenen Wärmebehandlungen wurde in der vorliegenden Arbeit in Kooperation mit der University of New South Wales das Modell Hysitron TI 900 TriboIndenter<sup>®36</sup> genutzt. Die Schichten wurden zuvor auf Quarzsubstrate aufgebracht und anschließend jeweils eine Stunde bei Temperaturen zwischen 300°C bis 700°C gesintert. Zur Messung wurden die Proben mit Wachs auf einem Probenhalter befestigt und zum Temperatúrausgleich mindestens etwa eine Stunde vor Messung magnetisch auf dem Probentisch des Messgeräts befestigt. Jeweils 16 Eindrücke mit Lasten von 100  $\mu\text{N}$  bis 1600  $\mu\text{N}$  wurden eingebracht, wobei der Abstand der Eindrücke zueinander 25  $\mu\text{m}$  betrug. Die Maximallast für einen Eindruck wurde unabhängig von der Höhe der Last innerhalb von 10 s erreicht und nach der Haltezeit von 5 s abgebaut. Eine Haltezeit von 10 s wurde eingeführt, um Relaxation und eventuelles Kriechen zu ermöglichen. Vom Gerät wurde für jeden Messpunkt der reduzierte E-Modul  $E'$  ausgegeben, der mittels einer internen Routine berechnet wurde. Als Standardmaterial zur Kalibrierung diente Quarz.

---

<sup>36</sup> Minneapolis, MN, USA

# Kapitel 4

## Ergebnisse

### 4.1 $\mu$ -ZnO

#### 4.1.1 Thermisches Zersetzungsverhalten

##### Thermogravimetrie

Die thermische Analyse der ZnO-Partikel aus der mikrowellenunterstützten Synthese wurde mittels der Thermogravimetrie vorgenommen. In Abbildung 4.1 sind neben der relativen Masse zusätzlich die Zählraten für Moleküle und Molekülfragmente der Zersetzungsprodukte als Funktion der Temperatur aufgeführt. Das Acetylfragment, Aceton, Wasser, sowie Kohlenstoffmonoxid und -dioxid konnten in der Massenspektroskopie nachgewiesen werden.

Die Auswertung zeigt drei Stufen des Masseverlusts. Die erste Stufe beschreibt bis zu einer Temperatur von 250 °C einen nahezu linearen Rückgang der relativen Masse um 1 %, bei dem allein Wasser massenspektrometrisch erfasst wird. Im Anschluss liegt bis 400 °C eine erhöhte Rate des Masseverlusts vor. In dieser zweiten Stufe treten Signale für die weiteren Moleküle und Molekülfragmente auf. Die Lage der Maxima für das Acetylfragment und Aceton ist identisch bei etwa 300 °C, hingegen liegen die Maxima der Kohlenstoffmonoxid und -dioxidsignale bei etwa 350 °C. In der dritten Stufe bei Temperaturen über 400 °C ist der Masseverlust praktisch Null, und bis 450 °C ist nur Wasser als Zersetzungsprodukt feststellbar. Bei höheren Temperaturen ist die Zersetzungsreaktion abgeschlossen, da kein Masseverlust und damit keine Zersetzungsprodukte mehr detektierbar sind.

##### Kalorimetrie

Die Ergebnisse der Differenzkalorimetrie sind in Abbildung 4.2 zusammen mit den Daten der Thermogravimetrie aufgetragen. Zusätzlich zur relativen Masse ist die Verlustrate in Form der ersten Ableitung mit der Temperatur dargestellt. Das Zersetzungsverhalten der organischen Spezies zeigt einen exothermen Charakter mit

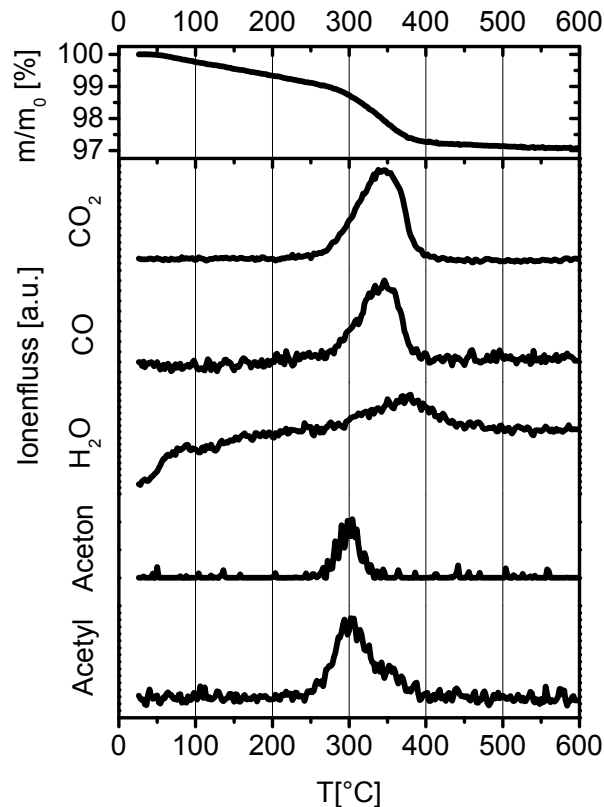


Abbildung 4.1: Ergebnisse der Thermogravimetrie mit simultaner Massenspektroskopie. Dargestellt sind die Ionenflüsse für die Molgewichte von Acetyl-Fragmenten, Aceton, Wasser, Kohlenstoffmonoxid und -dioxid.

einem ausgeprägten Peak im Temperaturbereich zwischen 280°C und 420°C. Übereinstimmend damit überspannt das Minimum der Masseverlustrate den gleichen Temperaturbereich.

Der Masseverlust ergibt sich hauptsächlich aus einer exothermen Reaktion der organischen Restspezies. Bis zum Einsatz der exothermen Reaktion kommt es zu einer kontinuierlichen Reduktion der Masse aufgrund des Abgangs von Wasser. Bei 280°C setzen gleichzeitig mit dem Masseverlust ein Wärmegewinn sowie das Auftreten der unspezifischen und der spezifischen Zersetzungsprodukte der organischen Reste des Acetylacetonats ein. Für Temperaturen über 400°C ist die Masse praktisch konstant. Es werden keine Zersetzungsprodukte und keine Entwicklung von Reaktionswärme mehr beobachtet, so dass die Zersetzungsreaktion als abgeschlossen betrachtet werden kann.

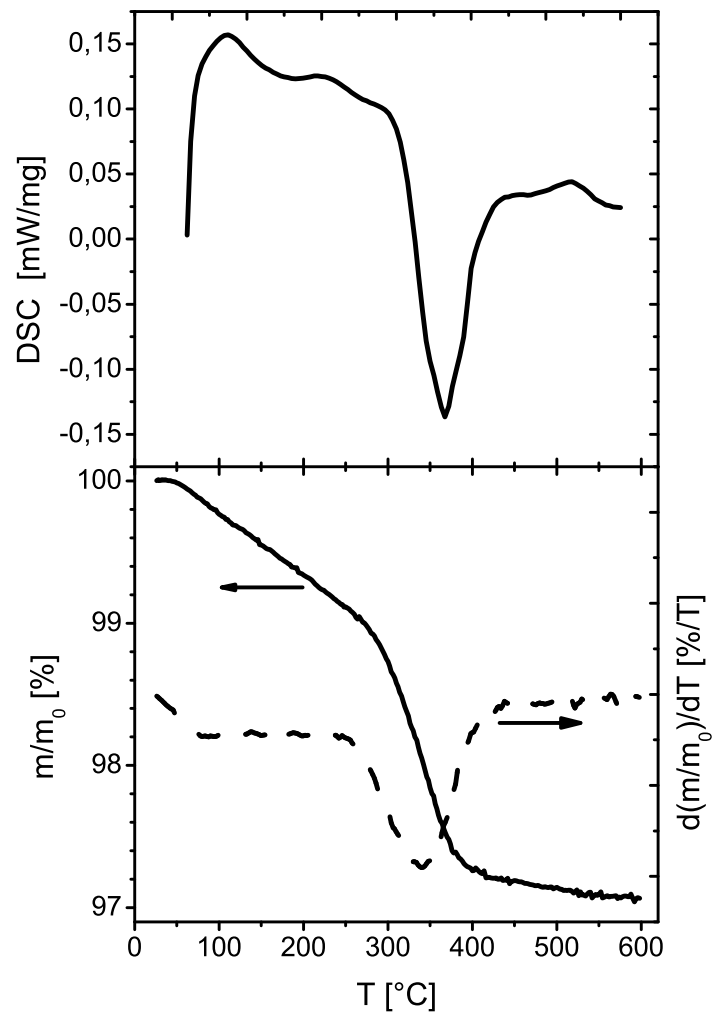


Abbildung 4.2: Ergebnisse der dynamischen Differenzkalorimetrie dargestellt zusammen mit der Thermogravimetrie.

### 4.1.2 Verdichtung

#### $\text{N}_2$ -Adsorption

Zur Untersuchung des Verdichtungsverhaltens im Temperaturbereich bis 900  $^{\circ}\text{C}$  wurde die spezifische Oberfläche  $S_m$  von druckfiltrierten und nachverdichteten Proben mittels Stickstoffadsorption bestimmt. Die Haltezeit betrug bei jeder Temperatur je 1 h. Einige Stücke druckfiltrierter Presslinge wurden in drei Chargen zusammengefasst und bei sukzessiv höheren Temperaturen behandelt, wie es in Tabelle 3.2 angegeben ist. Die Untersuchung eines einzelnen Presslings für jede Temperatur war wegen der begrenzten Probenmasse und der damit zusammenhängenden geringen Gesamtoberfläche nicht möglich. Die gezeigten Werte sind bedingt durch

die Messtechnik mit einer Ungenauigkeit versehen. Werden Schwankungen in der Reproduzierbarkeit berücksichtigt, so kann der Fehler der Messwerte zu etwa 10 % abgeschätzt werden.

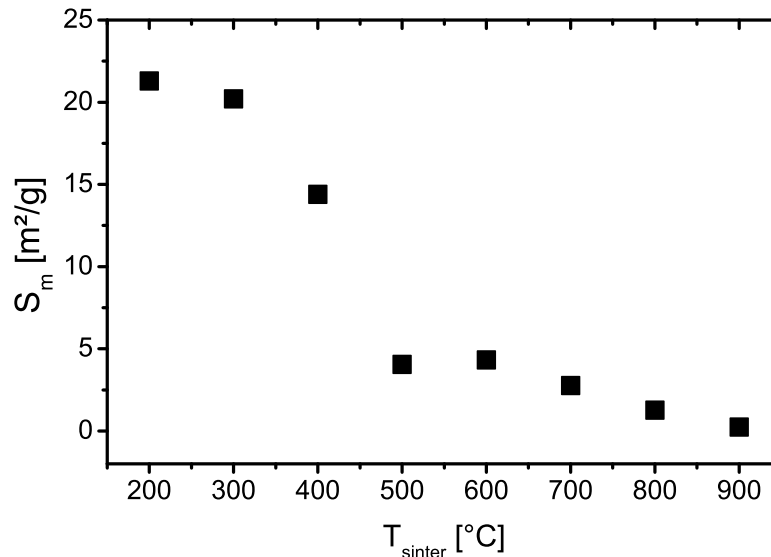


Abbildung 4.3: Spezifische Oberfläche bestimmt aus der Stickstoffadsorption für druckfiltrierte Presslinge nach Sintern für jeweils 1 h.

In Abbildung 4.3 sind die nach dem BET-Verfahren ermittelten spezifischen Oberflächen als Funktion der Sintertemperaturen dargestellt. Nach dem Verlauf der Datenpunkte lassen sich drei Bereiche unterteilen. Im ersten Bereich bis 500 °C nimmt die spezifische Oberfläche ab. Ausgehend von einer spezifischen Oberfläche von 21,3 m<sup>2</sup>/g nach dem Ausheizen bei 200 °C ist zunächst eine geringe Reduktion auf 20 m<sup>2</sup>/g bei 300 °C zu beobachten. Zwischen 300 °C und 500 °C findet dann ein signifikanter Rückgang der Oberfläche um etwa 80 % auf ca. 4 m<sup>2</sup>/g statt. Im zweiten Bereich zwischen 500 °C und 600 °C bleibt  $S_m$  auf konstantem Niveau mit dem Trend zu einer Zunahme. Mit dem dritten Bereich schließt sich eine kontinuierliche Reduktion von  $S_m$  von 4 m<sup>2</sup>/g bei 600 °C auf weniger als 1 m<sup>2</sup>/g bei 900 °C an. Der Rückgang hier ist weit weniger stark ausgeprägt als im Temperaturbereich unterhalb von 500 °C.

### Dilatometrie

Das Verdichtungsverhalten der druckfiltrierten und nachverdichteten Formkörper wurde dilatometrisch untersucht. Abbildung 4.4 zeigt die relative Dichte gegen die Sinterdauer für Proben, die bei Temperaturen von 600 °C bis 900 °C für jeweils 4 h gesintert wurden. Die Aufheizphase mit einer Heizrate von 25 °/min ist mit darge-

stellt.

Aus der Auftragung wird deutlich, dass für alle Proben der Großteil der Verdichtung während der Aufheizphase stattfindet. Bei der niedrigen Temperatur von 600 °C ist die geringste Zunahme der relativen Dichte um etwa 5 % zu verzeichnen. Ab 700 °C wird die finale relative Dichte von etwa 70 % erreicht. Mit zunehmender Sintertemperatur nimmt auch die erreichte relative Dichte zu bis zur nahezu vollständigen Verdichtung von 98 % bei 900 °C.

Die Dichte der Proben wurde nach dem Sintern jeweils archimedisch sowie aus der Gefügeanalyse bestimmt. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 4.1 aufgelistet und zeigen eine gute Übereinstimmung. Wegen der geringen Probenvolumina von wenigen mm<sup>3</sup> und der dadurch bedingten Ungenauigkeit durch Anhaftung und Verdunstung von Wasser während des Wiegens wurde für dieses Verfahren eine vergleichsweise hohe Abweichung für die relative Dichte von  $\pm 2$  % angegeben.

Aufgrund der undefinierten Probengeometrien konnten die Gründichten vor dem Sintern nicht nach dem geometrischen Verfahren bestimmt werden. Auch eine archimedische Bestimmung konnte wegen mangelnder Festigkeit der Proben nicht durchgeführt werden, so dass die Gründichten mit Hilfe der Verdichtungsdaten unter der Annahme isotropen Schwindens berechnet wurden.

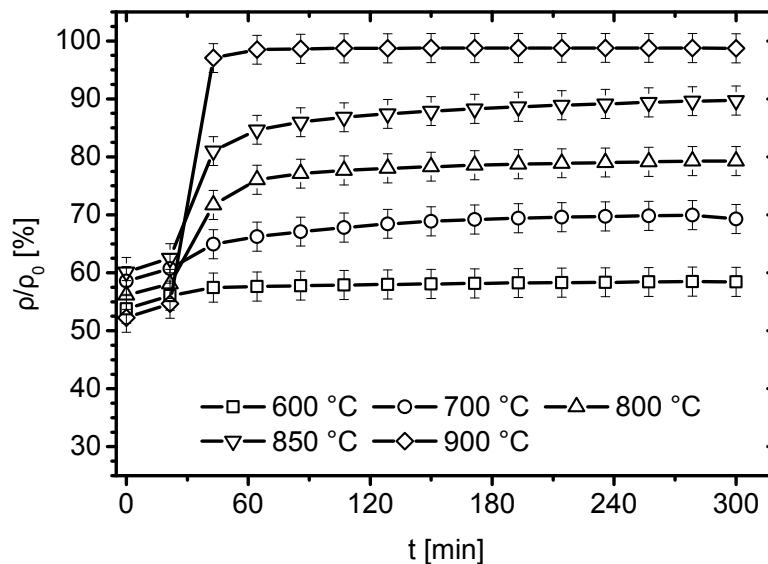


Abbildung 4.4: Verdichtungsverhalten druckfiltrierter Massivkörper von  $\mu$ -ZnO bei einer Heizrate von 25 °/min und einer Haltezeit von 4 h bei der Sintertemperatur

Tabelle 4.1: Dichten nach dem Sintern für  $\mu$ -ZnO.

Temperatur [°C]	$\rho/\rho_0$ [%]	
	Gefügeanalyse	Archimedes
700	$67,7 \pm 3,9$	$69,9 \pm 2,0$
800	$81,3 \pm 2,0$	$79,2 \pm 2,0$
850	$94,4 \pm 0,8$	$89,7 \pm 2,0$
900	$97,1 \pm 0,4$	$98,6 \pm 2,0$

### 4.1.3 Gefügeentwicklung

#### Transmissionselektronenmikroskopie

Von den Partikeln des Materials  $\mu$ -ZnO wurden transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. In Abbildung 4.5 a) und b) sind die unbehandelten Partikel jeweils in einer Übersicht sowie in einer Hochauflösungsaufnahme dargestellt. Die Übersicht in 4.5 a) zeigt rundliche Partikel mit einem Durchmesser von  $0,5\text{ }\mu\text{m}$ . Im Innern sind hell erscheinende Grenzflächen<sup>1</sup> zu erkennen. Die Oberfläche ist gezackt und besitzt eine Rauigkeit im Bereich einiger nm. In der Detailaufnahme der Oberfläche in Teilbild b), die im Bereich des Quadrats in Bild 4.5 a) aufgenommen wurde, sind senkrecht zur Oberfläche stehende ZnO-Kristallite zu identifizieren, die nach außen spitz zulaufen und konzentrisch, also senkrecht zur Oberfläche der rundlichen Partikel angeordnet sind. Eine Bestimmung der kristallographischen Ausrichtung anhand der Ebenenabstände zeigt, dass die Zinkoxidkristallite eine Vorzugsorientierung entlang der [002]-Richtung aufweisen.

Anhand der Erkenntnisse lässt sich eine Einteilung in eine hierarchische Struktur des Gefügebau mit drei Ebenen vornehmen.

1. Die erste Ebene wird beschrieben von den anisometrischen Kristalliten des Zinkoxids auf der nanometrischen Skala. Sie besitzen eine Vorzugsorientierung entlang der [002]-Richtung und bilden mit Ausdehnungen im Bereich weniger 10 nm die kleinste Einheit des Gefügebau.
2. Auf der mittleren Ebene sind die Kristallite zusammengefasst in Untereinheiten mit Durchmessern von wenigen 100 nm. In diesen Untereinheiten, die im Folgenden als Domänen bezeichnet werden, sind die Kristallite homogen und zunächst nicht vollständig dicht gepackt. Es existiert eine Porosität auf der nanometrischen Größenordnung.
3. Auf der makroskopischen Skala bilden die kugelförmigen Körper, die im Folgenden als Agglomerate bezeichnet werden, mit einem Durchmesser von etwa

<sup>1</sup> im Bild bezeichnet als „boundary“



0,5  $\mu$ m die größte Einheit. Sie sind im Ausgangszustand isoliert voneinander und liegen im Formkörper dicht gepackt vor. In ihnen sind durchschnittlich drei bis fünf Domänen zusammengefasst.

Eine Wärmebehandlung führt zur Änderung der äußeren Erscheinung der Partikel. Wie in den Abbildungen 4.5 c) und d) dargestellt, flacht die vormals raue Oberfläche ab. Aus der Oberfläche ragende Kristallitspitzen sind in der Detailaufnahme 4.5 d) nicht mehr erkennbar. Vielmehr liegen an der Oberfläche der Agglomerate abgerundete Kristallite vor. Dabei ist im Vergleich zum Ausgangszustand keine signifikante Änderung der Größe erkennbar. Nach 1 h bei 500 °C weisen die Agglomerate nach wie vor einen Durchmesser von etwa 0,5  $\mu$ m auf.

### Rasterelektronenmikroskopie an Pulverproben

Zur Analyse der Gefügeentwicklung wurden Querschnitte der Partikel nach verschie-

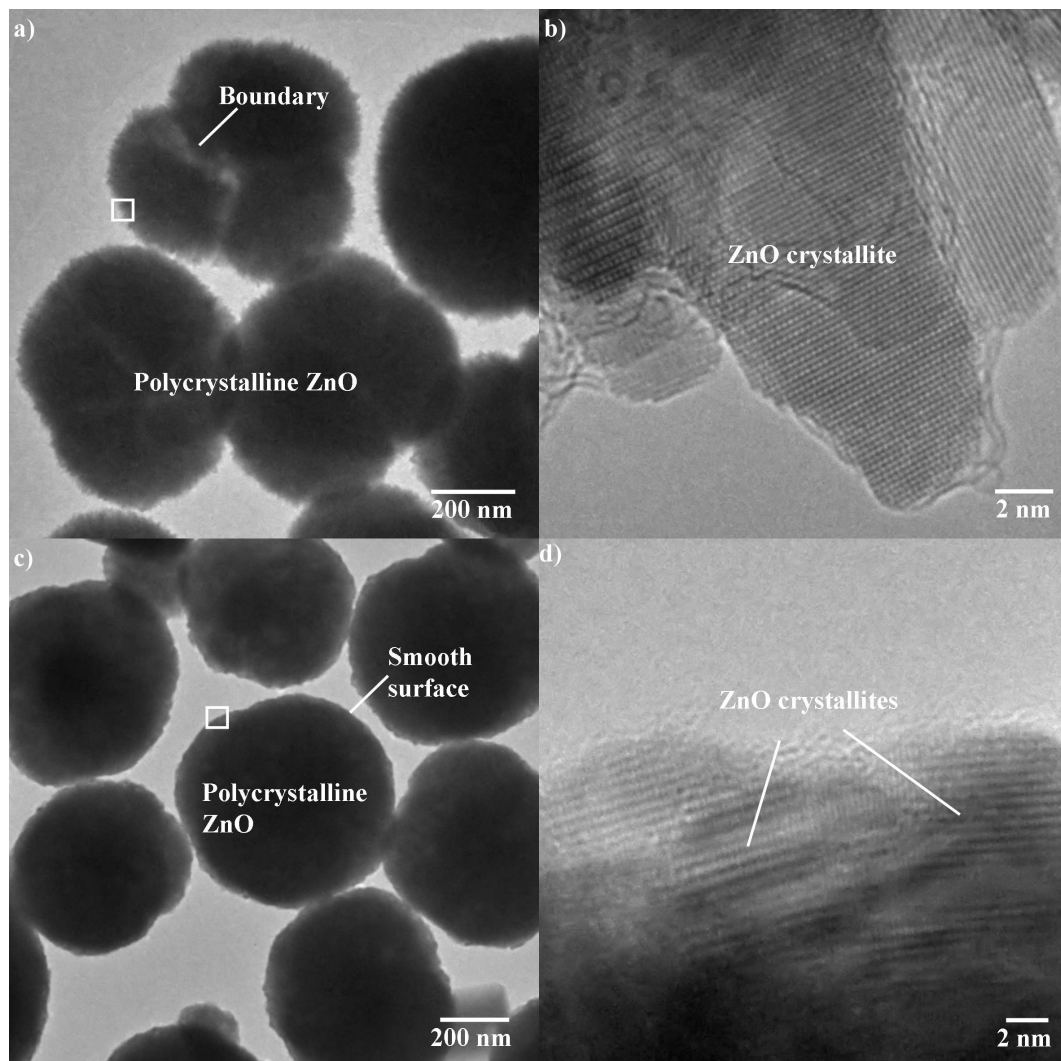


Abbildung 4.5: TEM-Aufnahmen von Partikeln a), b) nach der Synthese und c), d) nach der Wärmebehandlung von 1 h bei 500 °C.

denen Temperaturbehandlungen angefertigt. Die Präparation von Querschnitten poröser und nanokristalliner Gefüge ist durch die klassischen Methoden der Kermographie wie Schleifen und Polieren allein nur sehr schwer oder nicht zufriedenstellend zu realisieren. Mechanische Beschädigung der oberflächennahen Bereiche sind unvermeidbar und verändern die Probenbeschaffenheit auf der mikroskopischen Skala, so dass eine Abbildung des unbeeinflussten Gefüges nicht möglich ist. Für die untersuchten Proben wurde aus diesen Gründen nach dem klassischen Schleifen und Polieren mit einer Ionenstrahlmethode (Broad Ion Beam, BIB) behandelt, bei der die Oberfläche bis zu einer Tiefe von einigen  $\mu\text{m}$  praktisch zerstörungsfrei abgetragen wird (siehe Kapitel 3.8). Die während der mechanischen Behandlung eingebrachten Beschädigungen wurden dadurch schonend entfernt und es wurde eine glatte Oberfläche erhalten, so dass die feinkörnige Struktur im Innern der Agglomerate mittels der Elektronenmikroskopie erkennbar wird. In den Abbildungen 4.6 und 4.7 sind Querschnitte von Pulverproben zur Illustration der Gefügeentwicklung gezeigt.

In den Aufnahmen der Abbildung 4.6 sind Pulverpartikel im unbehandelten Zustand nach der Synthese in der Aufsicht sowie im Querschnitt dargestellt. In der Aufsicht in Abbildung 4.6 a) sind Agglomerate mit einem Durchmesser um  $0,5\ \mu\text{m}$  sowie einer rauen Oberfläche zu erkennen, die von einhüllenden Spezies umgeben sind. Im Innern der Agglomerate, dargestellt im Querschnitt in Abbildung 4.6 b), befinden sich längliche, rissartige Strukturen mit ebenfalls rauen Flanken. Die Risse laufen bevorzugt vom Zentrum zum Rand der Agglomerate. Auf der kleinsten Skala sind Partikel in der Größenordnung von  $20\ \text{nm}$  bis  $30\ \text{nm}$  sowohl an der Oberfläche

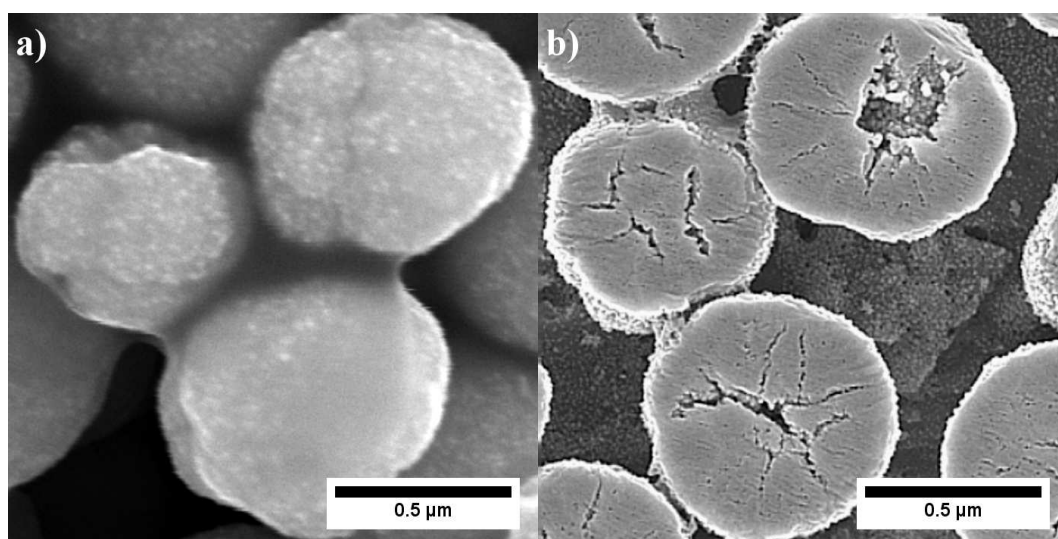


Abbildung 4.6: REM-Aufnahmen von Pulverpartikeln nach der Synthese a) in der Aufsicht und b) im Querschnitt.

als auch im Innern der Agglomerate zu erkennen. Auf der Querschnittsfläche im Innern sind in den Domänen der gepackten Kristallite zudem feine, gleichmäßig verteilte Poren mit Durchmessern von wenigen nm auszumachen.

Nach einer Behandlung der Probe für 1 h bei 300 °C liegt das Gefüge im Vergleich zu den unbehandelten Partikeln praktisch unverändert vor (siehe Abbildung 4.7 a)). Es sind weiterhin sowohl feine Poren im nm-Bereich als auch die rissartigen Strukturen mit rauen Flanken zu erkennen. Nach 1 h bei 400 °C (Abbildung 4.7 b)) nimmt die Häufigkeit der feinen Poren ab, während gleichzeitig die übrigen Poren zunehmend größer erscheinen. Der mittlere Durchmesser der Agglomerate ändert sich nicht erkennbar. Bis 500 °C ist eine Fortsetzung der Entwicklung festzustellen, bei der die Anzahl feiner Poren abnimmt und größere Poren wachsen. Damit nimmt die erkennbare Dichte der Poren ab. Poren im Randbereich der Probe nach Auslage-

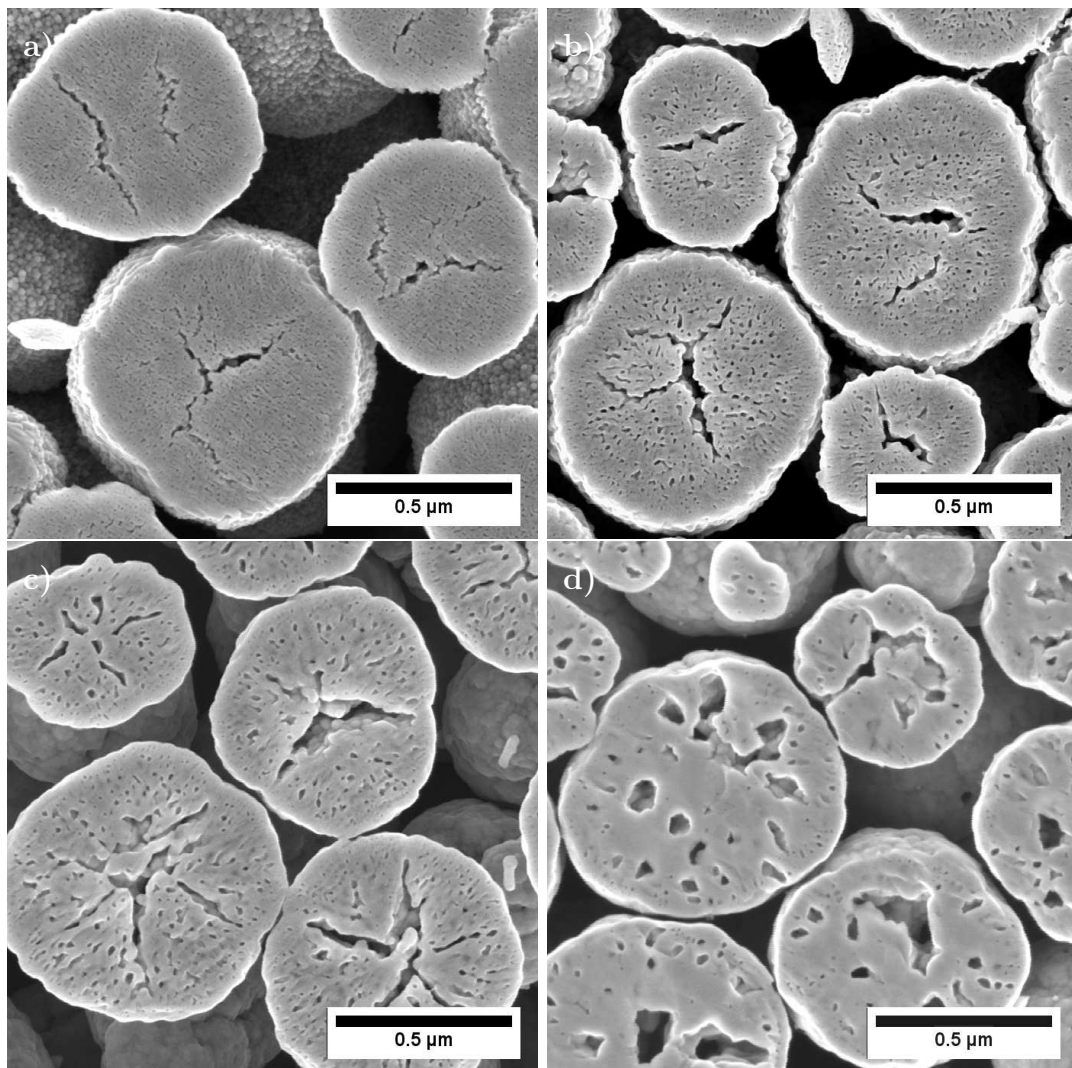


Abbildung 4.7: REM-Aufnahmen von Probenquerschnitten nach dem Sintern für jeweils 1 h bei a) 300 °C, b) 400 °C, c) 500 °C und d) 550 °C.



rung bei 500 °C in Abbildung 4.7 c) zeigen eine längliche Gestalt und sind senkrecht zur Oberfläche orientiert.

Das Porenwachstum mit einem Rückgang der feinen Porosität deutet auf eine Verdichtung im Bereich der gepackten Kristallite im Innern der Agglomerate hin. Nach 1 h bei 550 °C in Abbildung 4.7 d) treten in Randbereichen nur vereinzelt feine Poren auf. Dagegen sind in der Mitte der Agglomerate vollständig dichte Bereiche neben wenigen großen Poren mit rundlichem Querschnitt zu sehen. Längliche Poren, die auf die rissartigen Strukturen zurückzuführen sind, sind praktisch nicht vorhanden. Das Agglomerat im oberen rechten Bildbereich von Abbildung 4.7 d) zeigt den Durchbruch einer großen inneren Pore durch die Oberfläche, die bis dahin als intakt und geschlossen erscheint. In diesem Stadium der Gefügeentwicklung kommt es demnach zuerst zu Durchbrüchen der inneren Poren durch die äußere Hülle und damit zu einer Aufhebung der abgeschlossenen Struktur der sphärischen Agglomerate. Der mittlere Durchmesser der Agglomerate ist auch nach den Temperaturbehandlungen bis 550 °C weiterhin unverändert etwa 0,5 µm. In Querschnitten werden die Agglomerate auf verschiedenen Höhen geschnitten. Dadurch können einige Agglomerate kleiner erscheinen. Untersuchungen an intakten Agglomeraten, die nicht durch das Ionenstrahlverfahren geschnitten wurden, bestätigen den Eindruck der Größenkonstanz bis zur Temperatur von 550 °C. Die mittlere Agglomeratgröße weist also keinen signifikanten Rückgang mit zunehmender Sintertemperatur auf.

In Übereinstimmung mit den TEM-Aufnahmen in Abbildung 4.5 zeigt sich der sukzessive Rückgang der Rauigkeit an der Oberfläche der Agglomerate sowie im Innern. Die Flanken der rissartigen Strukturen runden mit zunehmender Temperatur ab. Besonders beim Vergleich der Querschnitte nach 500 °C und 550 °C ist eine Abrundung der länglichen Poren zu beobachten, die aus den vormals scharfen Rissen hervorgehen. Während also große Poren im Innern zunehmend runde Formen annehmen, weisen kleine Poren in der Nähe der Oberfläche eine längliche Gestalt mit konzentrischer Ausrichtung auf.

Bis zu einer Temperatur von 500 °C beschränken sich die Gefügeänderungen ausschließlich auf das Innere der Agglomerate. Es sind keine Wechselwirkungen zwischen benachbarten Agglomeraten feststellbar. Bei 550 °C wird die äußere Hülle durchbrochen und damit das System, in dem Gefügeänderungen stattfinden, auf den Formkörper erweitert. Für die Temperaturen von 600 °C und mehr werden im Folgenden gepresste Massivkörper betrachtet.

### **Rasterelektronenmikroskopie an Massivproben**

Es wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Massivkörper angefertigt, die während der dilatometrischen Messung jeweils mit einer Haltezeit von 4 h gesintert wurden. In Abbildung 4.8 ist der Querschnitt eines Massivkörpers nach

einer Temperaturbehandlung von 4 h bei 600 °C dargestellt. Die ursprünglichen Agglomerate sind weiterhin als sphärische Körper mit Durchmessern in der Größenordnung von 0,5  $\mu$ m erkennbar. Das Innere der Agglomerate weist große Poren auf, die zum Teil die halbe Größe der Agglomerate erreichen. Die Poren werden an der Oberfläche des Massivkörpers durch das Polieren mit dem Ionenstrahl hervorgebracht. Auch in tieferen Bereichen mit größerer Entfernung zur Oberfläche sind aufgebrochene Agglomerate zu erkennen. Übereinstimmend mit dem Querschnitt in Abbildung 4.7 ist die Öffnung der Agglomerate auf Prozesse während der thermischen Behandlung zurückzuführen.

Zusätzlich zur Öffnung der Form liegen die Agglomerate nach 4 h bei 600 °C nicht mehr isoliert vor. Es sind Hälse zwischen den Agglomeraten erkennbar, mit denen ein Netzwerk verbundener Agglomerate besteht. Es sei erwähnt, dass für diese Probe eine Verdichtung um 5 % der relativen Dichte bestimmt wurde (siehe Abbildung 4.4).

Durch das Auftreten großer Poren im Innern der Agglomerate lässt sich für das gesamte Gefüge eine Unterscheidung der Porosität in zwei Klassen vornehmen:

- Die Poren im Innern der Agglomerate werden als Intraagglomerat-Porosität bezeichnet.
- Zwischen den Agglomeraten liegt eine Porenklasse vor, die den Formkörper durchdringt und die durch die Agglomerathüllen vom Innern der Poren abgegrenzt wird. Diese wird im Folgenden als Interagglomerat-Porosität beschrieben.

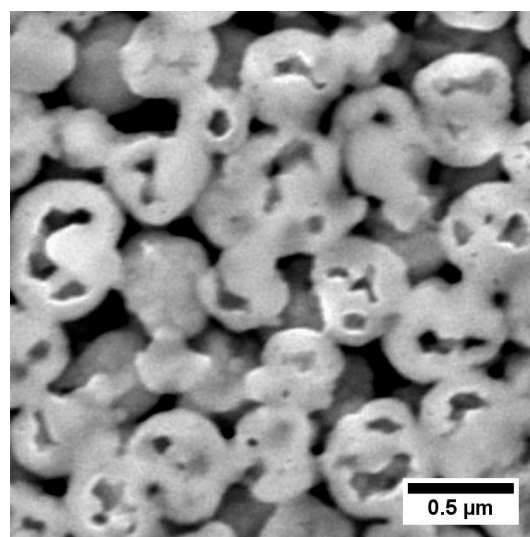


Abbildung 4.8: REM-Aufnahme vom Massivkörper im Querschnitt nach einer Temperaturbehandlung von 4 h bei 600 °C.

Anhand dieser Einteilung erfolgt in Kapitel 4.1.4 eine Auswertung der Porenflächenverteilungen.

Die weitere Entwicklung des Gefüges lässt sich in Abbildung 4.9 anhand der Querschnittsbilder von Massivproben nach dem Sintern bei Temperaturen von 700 °C bis 900 °C nachvollziehen. Im Vergleich zur Probe nach 4 h bei 600 °C (Abbildung 4.8) weist das Gefüge nach 4 h bei 700 °C in Abbildung 4.9 a) ein verändertes Bild auf. Die zuvor eindeutig identifizierbaren Agglomerate sind nicht erkennbar. Das Gefüge besitzt einen gleichmäßigen Aufbau, der keine Anzeichen der hierarchisch strukturierten Sphäroide aufweist. Es kann qualitativ festgestellt werden, dass die kleinsten Einheiten des Gefüges nicht, wie nach 600 °C, in der Größenordnung weniger 10 nm, sondern im Bereich von 100 nm vorliegen. Für die Temperaturen über 700 °C ist

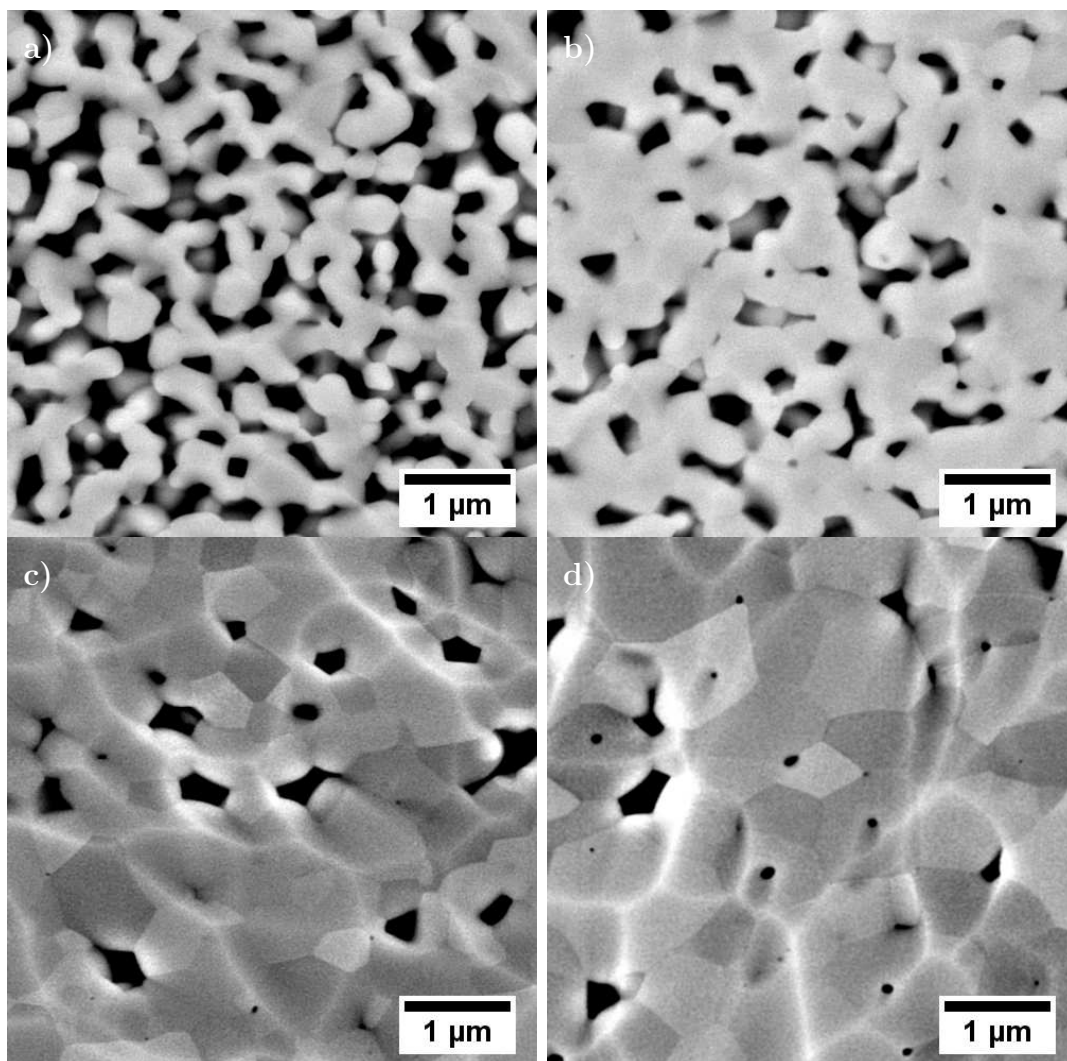


Abbildung 4.9: REM-Aufnahmen von Probenquerschnitten an Massivproben nach dem Sintern im Dilatometer für jeweils 4 h bei a) 700 °C, b) 800 °C, c) 850 °C und d) 900 °C.

die fortschreitende Verdichtung während des Sinterns an der Abnahme der Anzahl sowie der Größe der Poren auszumachen. Die Analyse der Querschnittsaufnahmen mittels der linearen Abschnittsmethode ist in Kapitel 4.1.4 ausgeführt und gibt eine quantitative Beschreibung des Kornwachstums als Funktion der relativen Dichte.

#### 4.1.4 Gefügeanalyse

##### Kristallitgrößen

Die in den HRTEM-Aufnahmen beobachtete Vorzugsorientierung wird quantitativ durch die Untersuchung der Kristalldimensionen  $G$  entlang der Richtungen [100], [002] und [011] betrachtet. Zur Verdeutlichung der Vorzugsorientierung sind in Tabelle 4.2 die Kristallitdimensionen entlang der [100]- und [002]-Richtung vor und nach einer Temperaturbehandlung von 1 h bei 500 °C angegeben. Der {100}-Reflex repräsentiert die Dimensionen in der Basalebene der hexagonalen Einheitszelle, während der {002}-Reflex die Verhältnisse senkrecht zur Basalebene, also in Richtung der kristallographischen c-Achse beschreibt.

Im unbehandelten Zustand beträgt die mittlere Kristallitgröße entlang der [100]-Richtung 16 nm. Entlang der [002]-Richtung beträgt die Ausdehnung 32 nm, so dass sich ein Verhältnis von  $G[002] : G[100] = 2 : 1$  ergibt. Ein Vergleich mit Werten aus der Rietveldverfeinerung ergibt eine gute Übereinstimmung mit der verwendeten Methode, bei der, wie in Kapitel 3.4 beschrieben, die Scherrerformel mit einem Geometriefaktor von 1 verwendet wurde. Übereinstimmend mit den Resultaten der HRTEM-Bilder in Abbildung 4.5b) liegt eine Vorzugsorientierung entlang der [002]-Richtung vor. Nach einer einstündigen Wärmebehandlung bei 500 °C nimmt die Ausdehnung in [100]-Richtung auf 20 nm zu mit einer Reduktion in [002]-Richtung auf 27 nm. Das Verhältnis wird also reduziert, während sich die Größe der Kristallite nicht signifikant verändert.

Zur näheren Untersuchung der Entwicklung der Kristallitmorphologie wurde eine Hochtemperaturrentgenanalyse (HTXRD) durchgeführt, bei der während des Aufheizens der Beugungswinkel  $2\theta$  zwischen 30° und 41° überwacht wurde. Abbildung

**Tabelle 4.2:** Kristallitgrößen  $G$  bestimmt aus der Röntgenreflexverbreiterung entlang der kristallographischen [100]- und [002]-Richtungen vor und nach der Temperaturbehandlung für 1 h bei 500 °C.

	G[100] [nm]	G[002] [nm]
unbehandelt	16	32
1 h bei 500 °C	20	27

4.10 zeigt die aufgenommenen Diffraktogramme in Abständen von 50°C zwischen 30°C und 680°C. Es ist mit zunehmender Temperatur eine Abnahme der Reflexbreite vor allem für den {100}- und {110}-Reflex zu verzeichnen. Zudem ändern sich die Verhältnisse der Reflexintensitäten, so dass die Reflexe mit zunehmender Temperatur eine unterschiedlich starke Entwicklung nehmen bezüglich der Halbwertsbreite und der maximalen Intensität.

Die Intensität eines Reflexes wird bestimmt durch die Anzahl der Kristallebenen, die sich in Reflexionsstellung zum einfallenden Röntgenstrahl befinden. Ein isotroper polykristalliner Standard mit großen Kristalliten weist aufgrund des geringen Beitrags der Unordnung an der Oberfläche ein wohlgeordnetes Kristallgitter und somit eine geringe Streuung des Beugungswinkels auf. Nanokristalline Materialien besitzen aufgrund des großen Verhältnisses der Oberfläche zum Volumen im Ver-

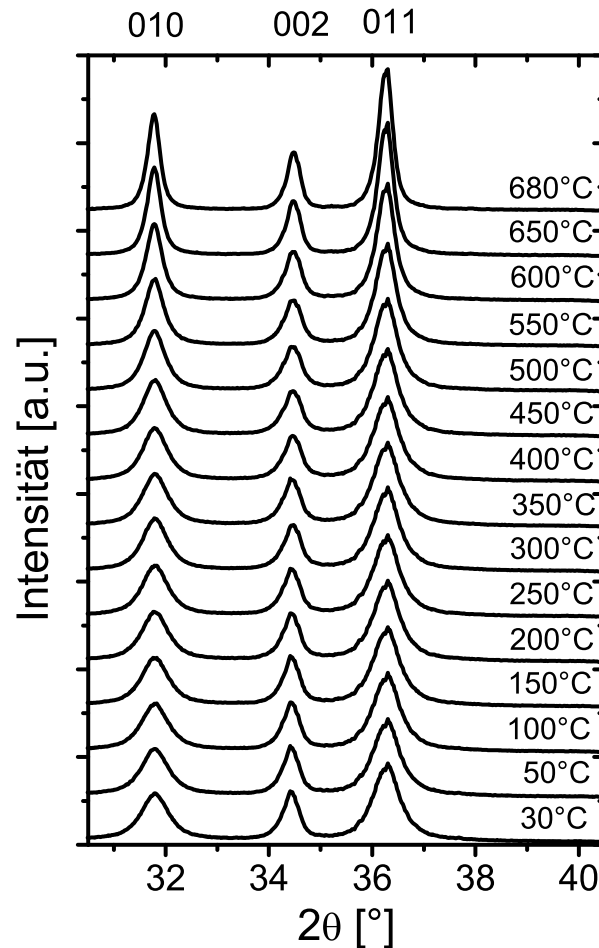


Abbildung 4.10: Diffraktogramme der Hochtemperaturrentgenmessung bei Temperaturen bis 650°C. Im betrachteten Winkelbereich befinden sich die {100}, {002} und {011}-Reflexe für ZnO.



gleich zu großen Kristallen einen hohen Anteil an Gitterunordnung. Aufgrund von Atomanordnungen mit geringfügigen Abweichungen vom idealen Gitter tritt Reflexion der Röntgenstrahlung bei Winkeln abseits des exakten Beugungswinkels des idealen Gitters auf. Werden andere Einflüsse wie gerätebedingte Verbreiterung oder mechanische Spannungen im Material vernachlässigt, so kann aus der Reflexverbreiterung in Folge der Unordnung Information zur Kristallitgröße gewonnen werden. Zur Auswertung der Änderung von Kristallitdimensionen entlang einer kristallographischen Richtung wird die Flächenintensität des verbreiterten Reflexes betrachtet, in der alle Beiträge zur Reflexion für diesen Gitterabstand aufsummiert sind. Der Vergleich der Verhältnisse von Flächenintensitäten mit den Intensitätsverhältnissen des Standards für verschiedene Reflexe, die verschiedenen Richtungen im Kristall entsprechen, erlaubt es, Informationen über die Ausdehnung entlang dieser Richtungen und damit zur Morphologie der Kristallite zu erhalten.

Die Analyse der Reflexintensitäten liefert also Rückschlüsse auf die Entwicklung der Längenverhältnisse entlang der drei Richtungen  $[100]$ ,  $[002]$  und  $[011]$ . Die Intensitäten wurden, wie in Kapitel 3.4 beschrieben, jeweils aus der integrierten Fläche des angepassten Lorentzpeaks gewonnen. Die für jeden Reflex erhaltene Flächenin-

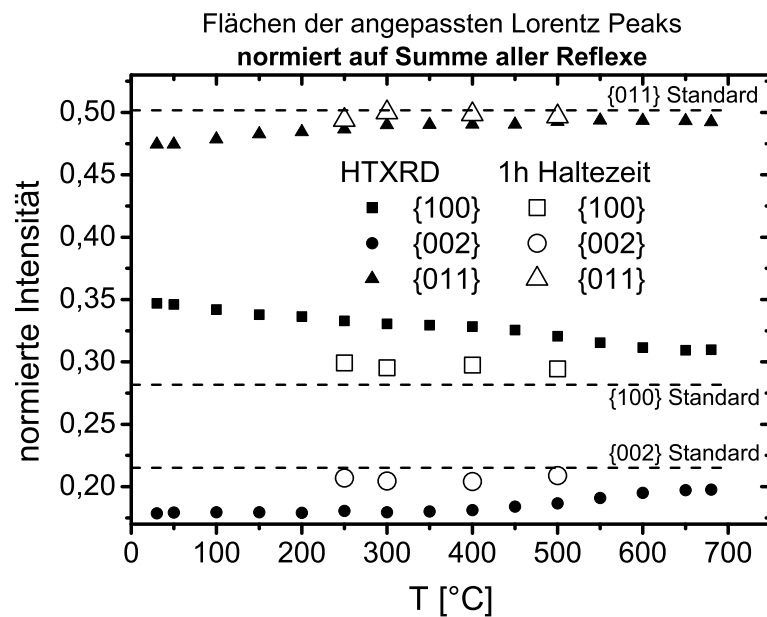


Abbildung 4.11: Flächenintensitäten der  $\{100\}$ -,  $\{002\}$ -, und  $\{011\}$ -Reflexe während des Aufheizens (geschlossene Symbole) sowie nach einer Haltezeit von 1 h (offene Symbole). Die Intensitäten sind normiert auf die Summe der Intensitäten der drei Reflexe. Zusätzlich ist der Standard von ZnO durch Linien gekennzeichnet.

tensität wurde zur Summe der Flächenintensitäten ins Verhältnis gesetzt und gegen die Temperatur aufgetragen (siehe Abbildung 4.11). Zusätzlich zu den Daten aus der in-situ Messung wurden Datenpunkte für Proben nach einer Haltezeit von einer Stunde eingetragen, um den Einfluss einer Haltezeit zu dokumentieren. Als Referenz sind zudem die relativen Intensitäten für die drei betrachteten Reflexe nach dem Zinkoxidstandard<sup>2</sup> in Form von Linien dargestellt. Für den Standard wird eine isometrische Kristallitform mit einer hinreichend großen Kristallitgröße angenommen, so dass die Verhältnisse der Reflexintensitäten die normalen Bedingungen in idealen Kristallen ohne Vorzugsorientierung darstellen.

Aus der Auftragung ist abzulesen, dass die Reflexintensitäten bei niedrigen Temperaturen von dem Standard abweichen. Das untersuchte Material weist eine Anisotropie mit einer Vorzugsrichtung auf. Während die Intensitäten für die Reflexe  $\{002\}$  und  $\{011\}$  eine geringere normierte Intensität im Vergleich zum Standard aufweisen, zeigt die Intensität des  $\{100\}$ -Reflexes höhere Werte. Mit zunehmender Temperatur nähern sich die relativen Intensitäten für jeden Reflex dem des jeweiligen Standards an. Bis zu der maximalen Temperatur von 680 °C werden annähernd die relativen Intensitäten des Standards erreicht, wobei der  $\{011\}$ -Reflex bereits bei etwa 300 °C mit dem Wert für den Standard übereinstimmt.

Neben der erhöhten Temperatur führt die Haltezeit von 1 h zu einer Angleichung an den Standard. Der  $\{011\}$ -Reflex stimmt für die untersuchten Temperaturen von 250 °C bis 500 °C nach der Haltezeit praktisch mit dem Standard überein. Die beiden anderen Reflexe zeigen eine Abweichung in die gleiche Richtung wie bei der in-situ gemessenen Probe, die Abweichung fällt jedoch geringer aus.

### **Porenquerschnittsflächenverteilung**

Mit der Porenflächenverteilung wird die Homogenisierung des Gefüges quantifiziert, die in den Querschnittsbildern 4.6 und 4.9 a) veranschaulicht ist. Zur Analyse der Porenflächenverteilungen wurden rasterelektronenmikroskopische Gefügaufnahmen nach der Schwellwertmethode (siehe Kapitel 3.8) ausgewertet. Für die Probe nach Temperaturbehandlung bei 600 °C wurde nach den Intraagglomerat- sowie der Interagglomerat-Porosität unterschieden. Grundlage für die Unterscheidung ist die Tatsache, dass in diesem Stadium der Gefügeentwicklung die ursprüngliche Agglomeratstruktur noch vorhanden ist.

Wie in der Auftragung der relativen Porenhäufigkeit gegen die Porenquerschnittsfläche in Abbildung 4.12 dargestellt, liegt somit nach einer Behandlung bei 600 °C eine bimodale Porenflächenverteilung vor. Die Intraagglomerat-Porosität umfasst etwa zwei Größenordnungen mit einer mittleren Porenquerschnittsfläche von etwa

---

<sup>2</sup> JCPDS 36-1451

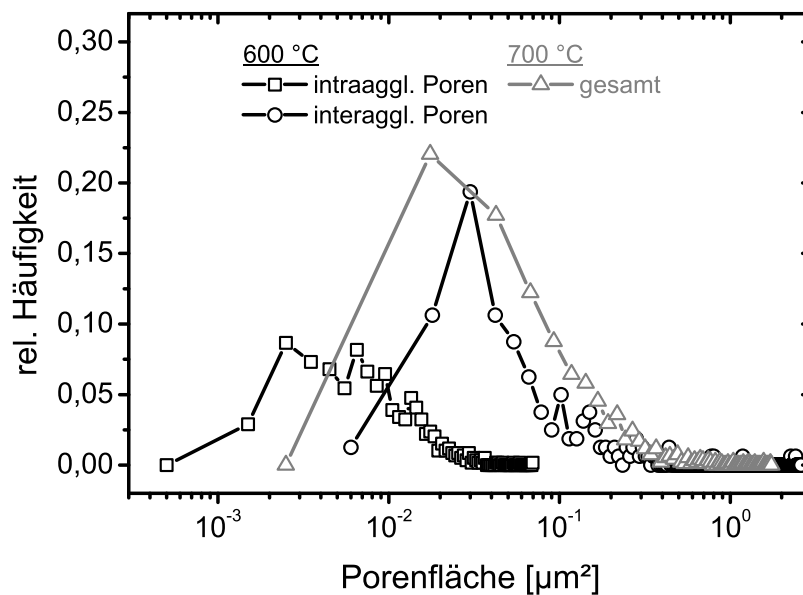


Abbildung 4.12: Porenflächenverteilung aus der Gefügeanalyse nach der Schwellwertmethode. Dargestellt sind getrennt die Intra- und Interagglomeratporosität für die Probe nach Behandlung bei 600 °C sowie die Verteilung nach Behandlung bei 700 °C.

$0,008 \mu\text{m}^2$ . Die Porenflächenverteilung für die Interagglomerat-Poren liegt etwa eine Größenordnung höher mit einer mittleren Porenquerschnittsfläche von  $0,06 \mu\text{m}^2$ .

Nach der Homogenisierung des Gefüges bei einer Temperatur von 700 °C liegt eine monomodale Verteilung vor. Es sind keine Poren mit einer Querschnittsfläche kleiner  $0,02 \mu\text{m}^2$  vorhanden. Die Verteilung weist mit einer mittleren Porenquerschnittsfläche von  $0,08 \mu\text{m}^2$  durchschnittlich größere Werte auf als bei der Probe nach der Behandlung bei 600 °C.

### Korngrößenverteilung

Die Korngrößenverteilung wurde mittels der linearen Abschnittsmethode bestimmt. Dazu wurden für jede Probe mindestens 200 Körner ausgewertet. Die Fehlerbalken für die Korngröße ergeben sich aus der statistischen mittleren Abweichung aus der Bildanalyse. Die Abweichungen für die Dichte beruhen auf den zuvor beschriebenen Umständen bei der Dichtebestimmung.

Die Auftragung in Abbildung 4.13 zeigt, dass die mittlere Korngröße nach dem Sintern für 4 h bei 700 °C bei etwa  $0,34 \mu\text{m}$  liegt. Gleichzeitig wird eine relative Dichte von etwa 72 % erreicht. Eine Sintertemperatur von 800 °C bewirkt bei einer Dichte von 78 % eine Zunahme der Korngröße auf  $0,37 \mu\text{m}$ , die unter Berücksichtigung der Standardabweichung nicht als signifikant gewertet werden kann. Nach Sintern bei

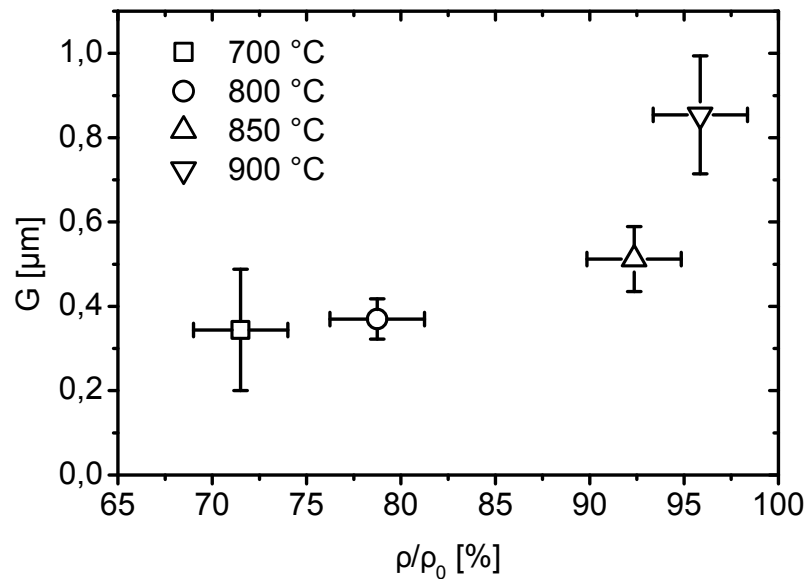


Abbildung 4.13: Korngröße als Funktion der relativen Dichte bestimmt aus der Gefügeanalyse nach 4 h Haltezeit.

850 °C ist eine wesentlich erhöhte Dichte von 92 % festzustellen, während die mittlere Korngröße sich im Vergleich zu 700 °C weniger als verdoppelt hat auf 0,52  $\mu\text{m}$ . Eine Temperaturerhöhung um weitere 50 °C liefert eine Dichte von 96 % und eine mittlere Korngröße von 0,85  $\mu\text{m}$ .

Während des Sinterns des homogenisierten Gefüges kommt es zu einer nahezu vollständigen Verdichtung und etwa zu einer Verdreifachung der mittleren Korngröße. Bezogen auf die anfängliche Korngröße, die durch die Röntgenbeugung bestimmt wurde, tritt also eine Verzehnfachung bis 700 °C und eine Zunahme um den Faktor 30 nach Sintern bei 900 °C ein.

## 4.2 C16-ZnO

### 4.2.1 Thermisches Zersetzungsverhalten

#### Thermogravimetrie

Es wurde eine thermogravimetrische Analyse zur Charakterisierung des Ausbrennverhaltens der auf den Partikeln adsorbierten Stabilisierung vorgenommen. Die Probe wurde in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre mit einer Heizrate von 10 °/min auf eine Temperatur von 1000 °C gebracht.

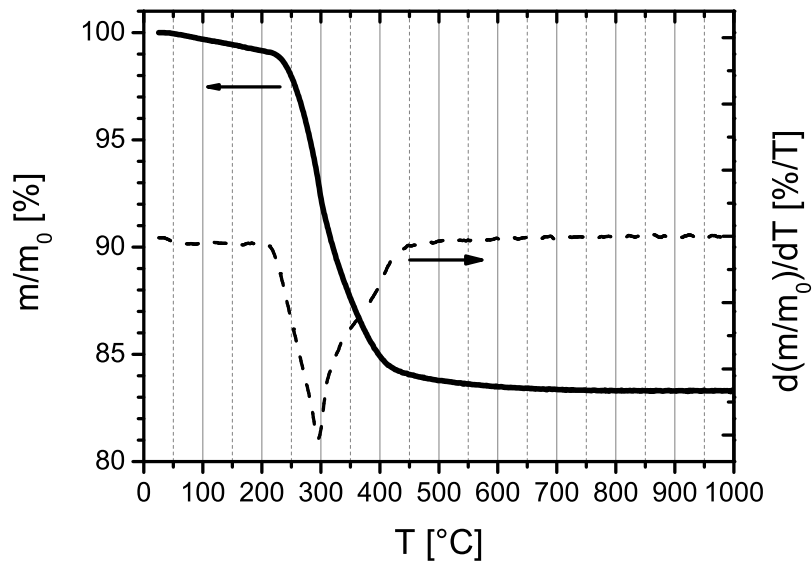


Abbildung 4.14: Relative Masse als Funktion der Temperatur für C16-ZnO.

Abbildung 4.14 zeigt die relative Masse des C16-ZnO-Pulvers als Funktion der Temperatur. Zusätzlich ist die differentielle Änderung der relativen Masse mit der Temperatur aufgetragen. Während eines einstufigen Prozesses kommt es zum Rückgang der Masse auf 83 % bezogen auf den Ausgangswert. Bei einer Temperatur von 200 °C setzt der Masseverlust mit einer stetig zunehmenden Rate ein. Nach dem Maximum der Verlustrate bei etwa 300 °C ist ab 450 °C kein Masseverlust mehr zu beobachten. Der Prozess der thermischen Zersetzung flüchtiger Bestandteile ist bei dieser Temperatur vollständig abgeschlossen. Anorganische Anteile gehen nicht als Reaktionsprodukt ab und tragen daher nicht zum Masseverlust bei. Der Masseverlust kann der Verbrennung der organischen Bestandteile der Stabilisierung zugeordnet werden.

### Stickstoffadsorption

Mittels Stickstoffadsorption wurde der Einfluss der Temperatur auf die Entwicklung der Pulverpartikel hinsichtlich der spezifischen Oberfläche  $S_m$  im Temperaturbereich zwischen 500 °C und 900 °C untersucht. Die untere Temperatur von 500 °C wurde gewählt, so dass nach den Ergebnissen der Thermogravimetrie ein möglicher Einfluss organischer Bestandteile auf der Oberfläche ausgeschlossen werden kann. Aus den Werten für die spezifischen Oberflächen wurden jeweils die Partikelgrößen ermittelt.

Abbildung 4.15 zeigt die auf das maximal adsorbierte Volumen  $V_{max}$  normierten Adsorptionsisothermen der Pulver nach jeweils einer Stunde Haltezeit. Die erhaltenen Isothermen sind der Klasse der Typ-IV-Isothermen zuzuordnen. Es liegen

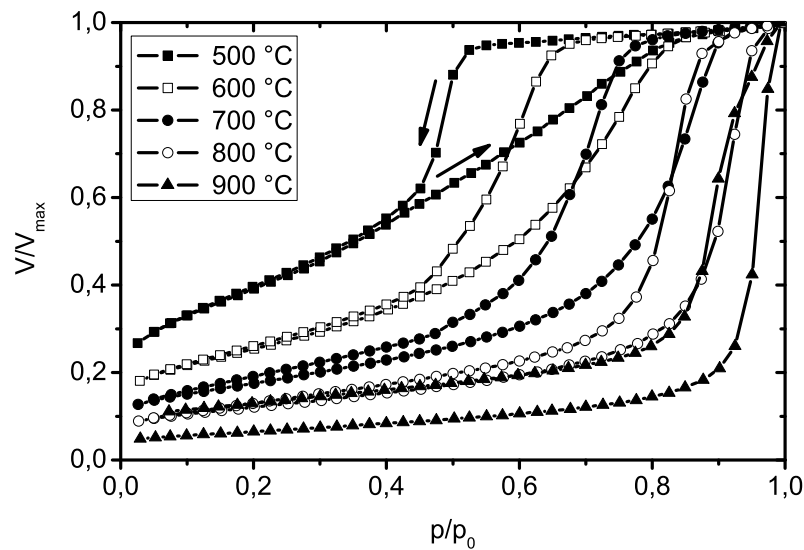


Abbildung 4.15: Isothermen für die Stickstoffadsorption an C16-ZnO. Aufgetragen ist das auf den Maximalwert normierte adsorbierte Gasvolumen gegen den relativen Gasdruck. Die Proben wurden jeweils für 1 h gesintert.

Hysteresen vor, die bei einem relativen Druck von etwa 0,4 wieder geschlossen werden. Auffällig ist, dass für Temperaturen über 700 °C keine vollständige Schließung der Hysteresen zu beobachten ist. Besonders die Probe nach einer Auslagerung bei 900 °C zeigt eine geöffnete Hysterese bis hin zu relativen Drücken von Null. Ursächlich für dieses Verhalten kann die geringe Gesamtoberfläche der Probe sein.

Abbildung 4.16 zeigt die stetige Abnahme der spezifischen Oberfläche  $S_m$  mit zunehmender Sintertemperatur. Zusätzlich sind die berechneten Partikeldurchmesser  $D$  aufgetragen. Bei 500 °C liegt  $S_m$  bei 90 m<sup>2</sup>/g, der korrespondierende Partikeldurchmesser entspricht etwa 10 nm und stimmt damit gut mit der Spezifikation des Herstellers (siehe Seite 35) überein. Mit zunehmender Temperatur ist der Rückgang von  $S_m$  auf etwa 10 m<sup>2</sup>/g, respektive die Zunahme des Partikeldurchmessers auf etwa 130 nm bei 900 °C zu beobachten. Aus der Abnahme der spezifischen Oberfläche mit der Auslagerungstemperatur wird deutlich, dass es in der Pulverprobe zu Prozessen kommt, die sich in der Verringerung der freien Oberfläche auswirken. Es muss darauf hingewiesen werden, dass die Annahme isolierter Partikel mit kugelförmiger Geometrie vor allem nach Auslagerung bei höheren Temperaturen als kritisch betrachtet werden muss. Etwaige Sinterprozesse können hier die Form der einzelnen Partikel stark verändern, so dass diese Größe nur als Anhaltspunkt gesehen werden kann. Da organische Bestandteile bei Temperaturen oberhalb von 500 °C bereits vollständig zersetzt sind, kann ferner ein Einfluss dieser Spezies auf

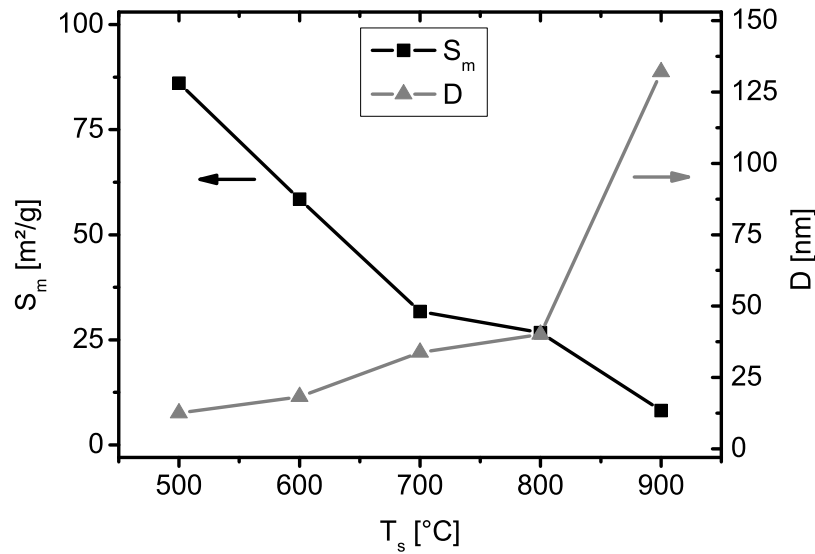


Abbildung 4.16: Spezifische Oberfläche  $S_m$  und entsprechender Partikeldurchmesser  $D$  als Funktion der Sintertemperatur bei einer Haltezeit von 1 h.

das Verhalten der spezifischen Oberfläche ausgeschlossen werden.

### 4.2.2 Phasenanalyse

Der Einfluss der Temperatur auf das Kristallitwachstum wurde mittels der Röntgendiffraktometrie untersucht. Im Hinblick auf die späteren mechanischen Untersuchungen wurden dazu zunächst Diffraktogramme von dünnen Schichten nach einer einstündigen Temperaturbehandlung bei 500  $^{\circ}\text{C}$  bis 1000  $^{\circ}\text{C}$  aufgenommen. Durch die Identifizierung der auftretenden Reflexe ist eine Analyse der in der Probe vorkommenden kristallographischen Phasen möglich. Auf diese Weise können etwaige Fremdphasen erkannt und bestimmt werden.

Die auf die maximale Intensität normierten Diffraktogramme der Schichten sind in Abbildung 4.17 dargestellt und zeigen im Winkelbereich von  $20^{\circ} < 2\theta < 80^{\circ}$  die für Zinkoxid typischen Reflexe<sup>3</sup>. Bei 500  $^{\circ}\text{C}$  sind deutlich verbreiterte  $\{100\}$ - und  $\{101\}$ -Reflexe zu erkennen. Der  $\{002\}$ -Reflex tritt bei Temperaturen oberhalb von 800  $^{\circ}\text{C}$  hervor. Gleichzeitig ist ab dieser Temperatur ein deutlicher Rückgang der Reflexbreite zu verzeichnen. Neben den Reflexen des Zinkoxids sind für Temperaturen von 900  $^{\circ}\text{C}$  und darüber zusätzliche Reflexe einer weiteren kristallinen Phase erkennbar. Diese sind im Diffraktogramm für die Sintertemperatur von 1000  $^{\circ}\text{C}$  durch graue Kreise markiert.

<sup>3</sup> JCPDS 36-1451

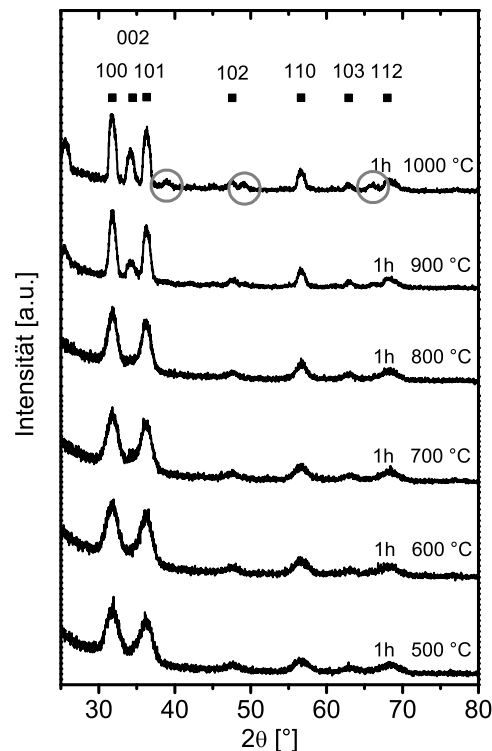


Abbildung 4.17: Röntgendiffraktogramme für Schichten, die für 1 h bei der jeweiligen Temperatur gesintert wurden. Zusätzlich zum Zinkoxid auftretende Reflexe bei 1000 °C sind durch graue Kreise markiert.

Aufgrund der geringen Intensitäten bei den Messungen von dünnen Schichten mit Dicken von wenigen 100 nm ist eine Auswertung bezüglich der Phasen für die zusätzlich zum Zinkoxid auftretenden Reflexe nur schwer möglich. Im Zusammenhang mit der Reflexverbreiterung durch die geringe Kristallitgröße überlagern die Reflexe der Fremdphase mit den intensiven Reflexen des Zinkoxids, so dass schwache Reflexe der zweiten Phase nicht zweifelsfrei zu identifizieren sind. Die Schrittweite der Temperatur kann außerdem im Vergleich zu den ex-situ-Messungen (100 °C) verfeinert werden, so dass der Temperaturbereich für das Auftreten weiterer Phasen näher eingegrenzt werden kann.

Mittels einer Hochtemperaturröntgenanalyse an einer Pulverprobe wurde sichergestellt, dass genügend Probenmaterial zur Reflexion von Röntgenstrahlung vorhanden steht und eine ausreichend hohe Intensität erreicht wird. Zudem ermöglichte die Messung die Aufnahme von Diffraktogrammen während des Aufheizens im Winkelbereich zwischen  $30^\circ < 2\theta < 41^\circ$  in Temperaturintervallen von 5 °C. Im betrachteten Winkelbereich sind die Reflexe  $\{100\}$ ,  $\{002\}$  und  $\{101\}$  mit den höchsten Intensitäten für ZnO zu erwarten.



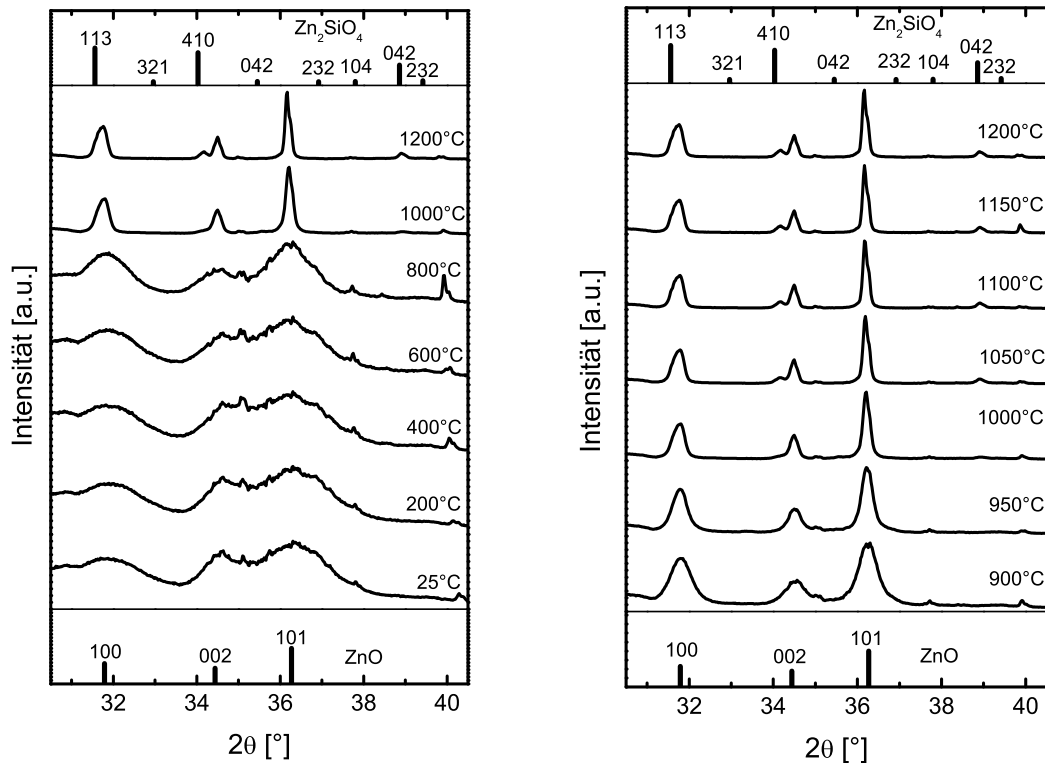


Abbildung 4.18: Hochtemperaturrentgendiffraktogramme einer Pulverprobe von C16-ZnO. Auf der linken Seite ist der Temperaturbereich bis 1200°C in Abständen von 200°C dargestellt. Auf der rechten Seite ist der Bereich zwischen 700°C und 1000°C in 50°C-Abständen gezeigt. Zur Identifizierung der Reflexe dienen Standarddaten für ZnO und  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ .

Auszugsweise sind die auf die maximale Intensität normierten Diffraktogramme in 100°C-Schritten von Raumtemperatur bis 1000°C auf der linken Seite in Abbildung 4.18 dargestellt. In Übereinstimmung mit den Daten der Messungen an dünnen Schichten ist für geringe Temperaturen eine ausgeprägte Reflexverbreiterung festzustellen. Eine Abnahme der Reflexbreiten kann ab 800°C beobachtet werden. Bei 1000°C und 1200°C besitzen die Reflexe {100}, {002} und {101} des Zinkoxids eine deutlich geringere Halbwertsbreite. Das Verhältnis der Intensitäten zueinander entspricht etwa dem des Standards für Zinkoxid<sup>4</sup>, der zum Vergleich unterhalb der Diffraktogramme abgebildet ist. Die vor allem bei 1200°C auftretenden Reflexe einer weiteren Phase können mit der Kenntnis, dass Silizium als anorganischer Bestandteil der Stabilisierung nicht thermisch entfernt werden kann, als Zinksilikat  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  bzw. Willemit identifiziert werden<sup>5</sup>. Der Standard ist oberhalb der Diffraktogramme angegeben. Bei 1200°C sind die intensiven Reflexe {113}, {410} und

<sup>4</sup> JCPDS Nr. 036-1451    <sup>5</sup> JCPDS Nr. 037-1485

$\{042\}$  des Silikats deutlich erkennbar, während bei 1000°C vor allem für den  $\{113\}$ - und den  $\{410\}$ -Reflex eine Überlagerung mit den Reflexen  $\{100\}$  und  $\{002\}$  des Zinkoxids auftritt. Die Beobachtungen belegen dennoch eindeutig, dass bereits bei 1000°C neben dem Zinkoxid Zinksilikat in Form von Willemits vorliegt.

Zur genaueren Bestimmung der Temperatur, bei der die Reflexe des Willemits hervortreten, sind im rechten Teil der Abbildung 4.18 die Diffraktogramme über den Bereich von 900°C bis 1200°C mit einer Schrittweite von 50°C dargestellt. Bei 900°C besitzen die Reflexe eine ausreichend geringe Halbwertsbreite, so dass Reflexe des Willemits nicht unerkannt bleiben aufgrund von Überlagerung mit den ZnO-Reflexen. Es wird deutlich, dass bei dieser Temperatur keine Reflexe des Zinksilikats zu finden sind. Das Diffraktogramm bei 950°C zeigt ebenso keine Anzeichen der Silikatphase, es ist aber eine weitere Verschmälerung der Reflexe des Zinkoxids aufgrund von Kornwachstum zu erkennen. Eine Temperaturerhöhung um weitere 50° resultiert in einer Asymmetrie des  $\{100\}$ -Reflexes auf der Seite kleinerer Beugungswinkel sowie der Ausbildung einer Schulter beim  $\{002\}$ -Reflex. Der Temperaturbereich für das Auftreten des Willemits kann also auf 950°C bis 1000°C eingegrenzt werden. Für höhere Temperaturen nimmt die Breite aller Reflexe ab, und die Reflexe des Willemits treten zunehmend deutlicher hervor.

### 4.2.3 Elastizitätsmodul dünner Schichten

Es werden im Folgenden die Ergebnisse für die Nanoindentation von dünnen Schichten nach isochronem und isothermem Sintern präsentiert. Bei isochronem Sintern wurden Proben bei verschiedenen Sintertemperaturen zwischen 500°C bis 800°C für 1 h ausgelagert. Das isotherme Sintern wurde bei einer Temperatur von 700°C durchgeführt, die Haltezeiten lagen zwischen 5 min und 160 min.

Die elastischen Eigenschaften wurden aus der Last-Verschiebungskurve bestimmt. Für die vorliegenden Untersuchungen wurden Eindrücke mit einem Berkovichindenter mit Lasten von  $100 \mu\text{N} \leq P \leq 1600 \mu\text{N}$  erzeugt. Während des Eindruckvorgangs wurde jeweils die Verschiebung  $h$  aufgezeichnet. Die Nullposition ergibt sich jeweils mit dem ersten Kontakt des Indenters mit der Probenoberfläche. Abbildung 4.19 zeigt eine typische Kurvenschar für die Messungen mit den verschiedenen Lasten.

Der reduzierte E-Modul wurde jeweils bestimmt aus dem linearen Rückgang der Last zu Beginn der Entlastung. Bei der Messung von dünnen Schichten, deren Schichtdicke in der Größenordnung des Spitzenradius und der Eindringtiefe des Eindrucks liegt, ist ein Einfluss des Substrats nicht zu vernachlässigen. Wie von Fischer-Cripps in einer allgemeinen Übersicht zur Nanoindentation angegeben, sind sinnvolle mechanische Kennwerte dann zu erwarten, wenn die Eindringtiefe maximal

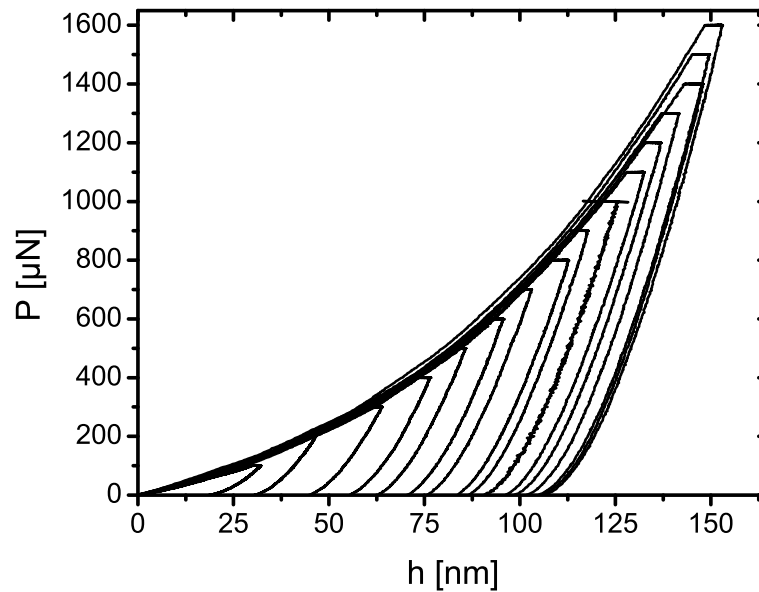


Abbildung 4.19: Typische Schar von Last-Verschiebungskurven mit Lasten von 100  $\mu\text{N}$  bis 1600  $\mu\text{N}$  am Beispiel einer Probe, die für 1 h bei 500 °C ausgelagert wurde.

ein Zehntel der Schichtdicke beträgt [69]. Um außerdem den Einfluss der Abrundung der Indenterspitze als vernachlässigbar betrachten zu können, ist die Eindringtiefe so zu wählen, dass sie mindestens einem Drittel des Spitzenradius entspricht. Bei den untersuchten Schichten lagen die Schichtdicken im Bereich um 400 nm (siehe Tabelle 4.3) und ein Spitzenradius des Berkovichindenters von 100 nm vor. Damit beschränkt sich nach den Empfehlungen der Gültigkeitsbereich der Eindringtiefe für aussagekräftige Messungen auf wenige Nanometer. Aus diesem Grund wurde der E-Modul aus einer Reihe von Eindrücken mit verschiedenen Lasten bestimmt [71]. Der Einfluss der elastischen Eigenschaften des Substrats wurde durch eine Anpassung an die Messdaten extrahiert, um die Eigenschaften der Schicht von dem Einfluss des Substrats zu isolieren.

Ein Parameter zur Auswertung der Daten nach den beschriebenen Methoden ist die Schichtdicke. Die Methode der Weißlichtinterferometrie liefert eine hohe Genauigkeit von unter 1 nm für den Höhenunterschied an wenigstens fünf Positionen einer Stufe der Schicht zum Substrat, die zuvor durch Freikratzen erzeugt wurden. Die gemessenen Werte gaben für keine Probe eine einheitliche Schichtdicke und lieferten Abweichungen von  $\pm 20$  nm. Die Schichten besitzen also auf einer Fläche von wenigen  $\text{mm}^2$  keine homogene Schichtdicke. Die Reproduzierbarkeit der Messung ist also dadurch ebenso beeinträchtigt wie durch den Befund, dass auf gleiche Weise her-

gestellte Proben auch nach gleicher Behandlung Unterschiede bei der Schichtdicke von einigen 10 nm aufwiesen.

Wider Erwarten konnte nach einer Temperaturbehandlung kein Rückgang der Schichtdicke festgestellt werden. Weder mit zunehmender Sintertemperatur noch mit zunehmender Dauer der Haltezeit konnte im Vergleich zum unbehandelten Zustand eine geringere Schichtdicke bestimmt werden. Ob und in welchem Maß Schwindung während des Sinterns stattfand war somit nicht zu bestimmen.

Tabelle 4.3 listet die mittels der Weißlichtinterferometrie ermittelten Schichtdicken als Mittelwerte aus mehreren Messungen auf.

Ein Einsetzen der Werte in die Gleichungen zur Bestimmung des reduzierten Elastizitätsmoduls der Schicht ergab, dass ein um  $\pm 20$  nm veränderter Wert das Ergebnis nicht vor der zweiten Nachkommastelle beeinflusst. Mit Rücksicht auf den geringen Einfluss der Schwankung und darauf, dass die gemessenen Schichtdicken um 400 nm liegen wurde für die Berechnung der isotherm gesinterten Schichten für alle Proben eine Schichtdicke von 400 nm verwendet.

Die Rauigkeit, die ein Maß für die Homogenität der Schicht in der Höhenrichtung darstellt, hat ebenso einen Einfluss auf die Messung. Eine geringe Rauigkeit stellt sicher, dass der Eindruck nicht durch den ungleichmäßigen Kontakt beeinflusst wird. Zudem sollte die Schicht in ihrer lateralen Struktur auf der Skala des Eindrucks homogen sein, so dass der Eindruck als repräsentativ für die gesamte Schicht betrachtet werden kann.

In Abbildung 4.20 sind exemplarisch Aufsichten auf die Schichten nach verschiedenen Temperaturbehandlungen gezeigt. In Abbildung 4.20 a) sind keine Einzelheiten auf den Oberflächen der Proben nach dem Sintern bei 500 °C zu erkennen, was auf eine geringe Rauigkeit sowie eine hohe Homogenität schließen lässt. In Abbildung 4.20 b) für die Probe nach 1 h bei 700 °C tritt im Vergleich zu Bild 4.20 a) mehr

Tabelle 4.3: Schichtdicken nach isochroner Temperaturbehandlung. Für Proben nach der isothermen Behandlung wurden einheitliche Schichtdicken von 400 nm verwendet.

Probe	Schichtdicke [nm]
unbehandelt	$420 \pm 20$
500 °C	$395 \pm 20$
600 °C	$447 \pm 20$
700 °C	$421 \pm 20$
800 °C	$397 \pm 20$

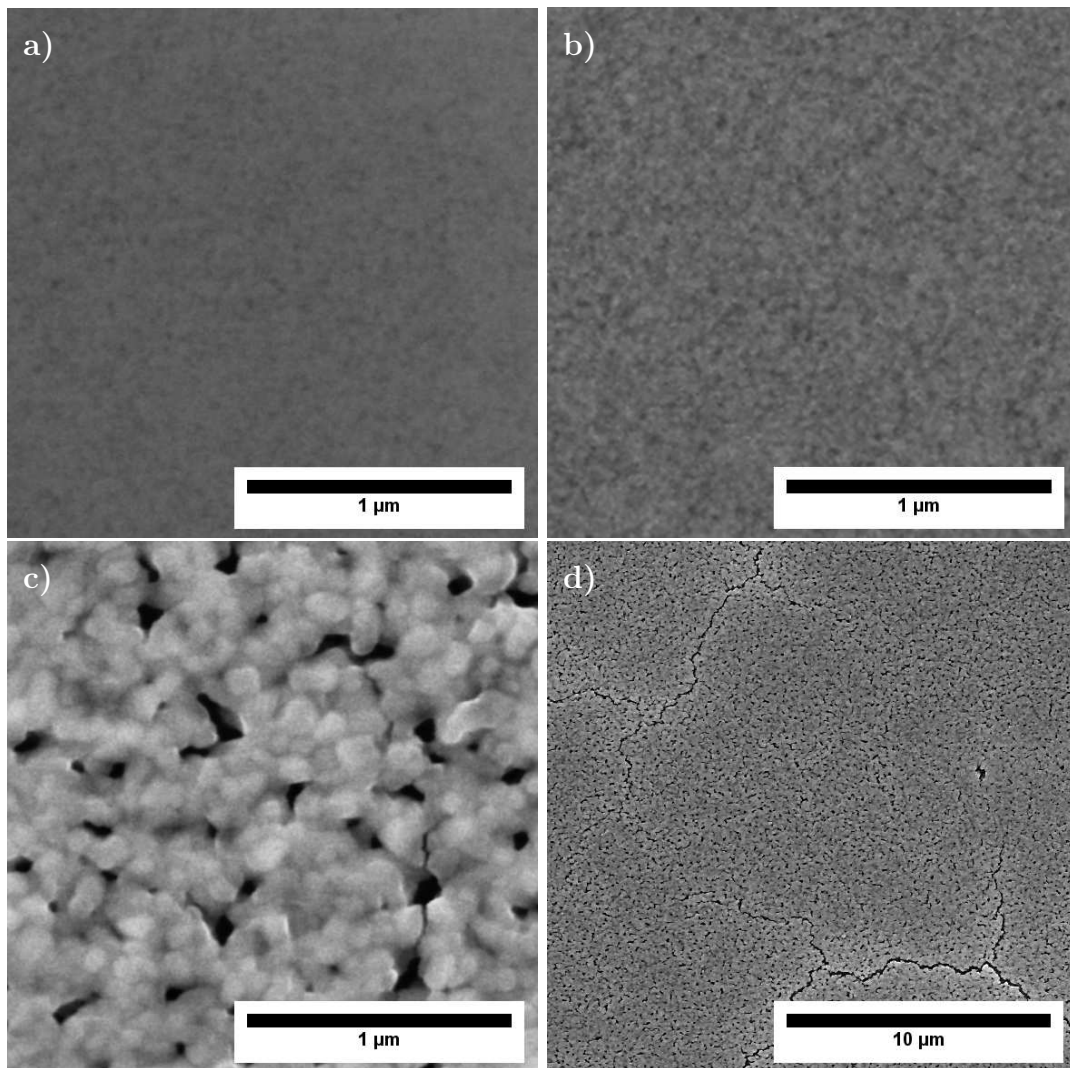


Abbildung 4.20: Elektronenmikroskopische Aufsichten auf Schichten nach einer Wärmebehandlung bei (a) 500, (b) 700 und (c,d) 1000°C.

Struktur hervor, wobei auch hier einzelne Partikel oder Poren nicht identifiziert werden können. Für die beiden Proben liegen die Merkmale der Schicht wie Partikel oder Poren im nanometrischen Bereich und konnten mit dem Rasterelektronenmikroskop nicht abgebildet werden. Die Erscheinung der Schichten deutet auf eine homogene und dichte Packung nanokristalliner Partikel hin.

Die Abbildungen 4.20 c) und d) zeigen die Schicht nach einer Behandlung von 1 h bei 1000°C. Einzelne Partikel sind deutlich zu erkennen und erscheinen um wenigstens eine Größenordnung größer als nach der Behandlung bei 700°C. Die Beobachtungen bestätigen die Ergebnisse aus der Hochtemperaturröntgenmessung, bei der bei 1000°C eine signifikante Verschmälerung der Reflexe auf Kornwachstum hinweist. Vor allem in der Detailaufnahme in Abbildung 4.20 c) wird deutlich, dass die Schichten eine hohe Porosität und Risse aufweisen. Die Übersicht in Abbil-

dung 4.20 d) zeigt durch Risse getrennte Bereiche von einigen  $10\text{ }\mu\text{m}^2$  bis  $100\text{ }\mu\text{m}^2$ . In vielen Bereichen der Schicht kommt es außerdem zur Delamination dieser plattenartigen Schichtelemente vom Substrat, so dass eine Untersuchung mit der Eindruckmethode keine sinnvollen Ergebnisse lieferte. Bereits für die Probe nach  $900^\circ\text{C}$  wurden ähnliche Ergebnisse gefunden. Aus diesem Grund wurden die reduzierten E-Moduln dieser Proben nicht weiter betrachtet.

Die qualitativen Beobachtungen zur Entwicklung der Schichtmorphologie belegen die Ergebnisse der Röntgenanalyse am Pulver, so dass davon ausgegangen wird, dass sich die Partikel in der Schicht bezüglich des Kornwachstums ähnlich verhalten wie das frei sinternde Pulver.

Die Abhängigkeit des reduzierten E-Moduls  $E'$  von dem Verhältnis des Indenterspitzenradius  $a$  zur korrigierten Schichtdicke  $t$  ist in Abbildung 4.21 für das isochrone Sintern dargestellt. Für geringe Werte von  $a/t$  liegt der E-Modul unterhalb des reduzierten E-Moduls des Substrats von  $69,6\text{ GPa}$ . Die Schicht weist demnach eine geringere Steifigkeit als das Substrat auf. Außerdem wird der Literaturwert für reines und dichtes Zinkoxid von  $98,34\text{ GPa}$  deutlich unterschritten [73]. Mit zunehmendem Verhältnis von  $a/t$  kommt es zu einer Zunahme von  $E'$ , der gegen den reduzierten E-Modul des Substrats strebt.

Für das isotherme Sintern bei  $700^\circ\text{C}$  ist in Abbildung 4.22  $E'$  als Funktion von  $a/t$  für Haltezeiten von 5 min bis 160 min aufgetragen. Die Daten unterscheiden sich wenig untereinander und sind vergleichbar mit Daten des isochronen Sinterns bei  $700^\circ\text{C}$ .

Die Extrapolation von  $E'$  zu  $a/t = 0$  liefert den reduzierten E-Modul der Schicht. Wie zuvor in Kapitel 3.10.3 beschrieben, wurden zur Anpassung zwei Funktionen verwendet. Nach Linearisierung der Gleichungen für die Exponentialfunktion und die Gao-Funktion ergibt sich der reduzierte E-Modul der Schicht aus der Steigung bzw. dem Achsenabschnitt der angepassten Ausgleichsgeraden. Abbildung 4.23 zeigt eine Übersicht über die Datenpunkte und die entsprechenden Ausgleichsgeraden.

Die Gao-Funktion setzt den Verlauf der Gerade durch den Ursprung voraus. Die Steigung ist somit diejenige Variable, aus der  $E'$  bestimmt wird. Dagegen sind bei der Exponentialfunktion sowohl die Steigung als auch der Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden variabel, wodurch die Anpassung den Trend mit einer höheren Übereinstimmung abbilden kann. Entsprechend dieser Voraussetzungen sind für die Anpassungen bei der Gao-Funktion vergleichsweise große Abweichungen zwischen der angepassten Geraden und dem durch die Datenpunkte vorgegebenen Trend zu verzeichnen.

Wie zuvor erwähnt, wurde die Schichtdicke der Proben zu etwa  $400\text{ nm}$  bestimmt. Eine Änderung der Schichtdicke bewirkt also eine Verschiebung der Datenpunkte in



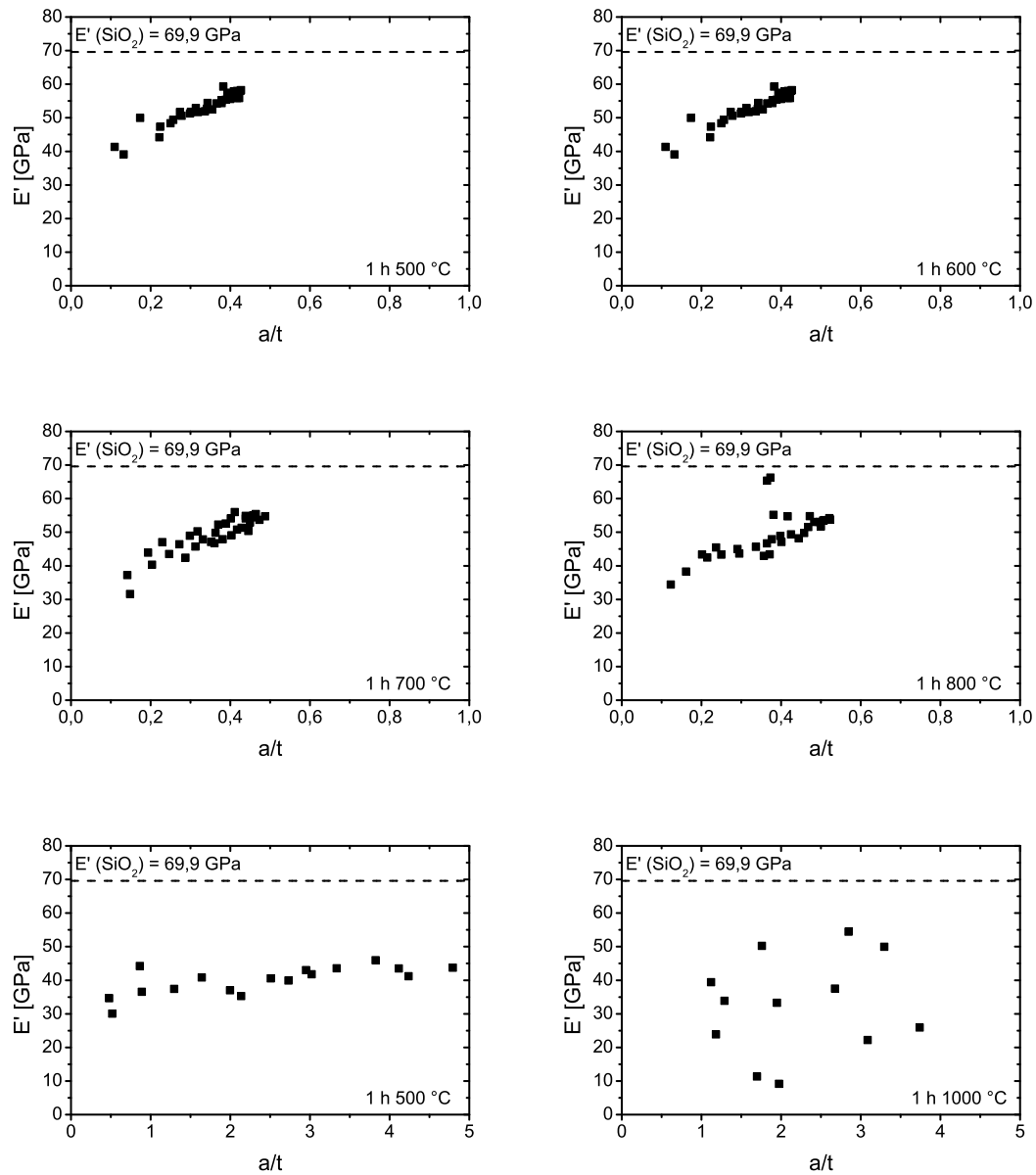


Abbildung 4.21: Der reduzierte E-Modul für Sintern mit einer Haltezeit von 1 h bei Temperaturen bis 1000°C.

Richtung der  $x = a/t$ -Achse. Die Verschiebung, die aus einer um 20 nm veränderten Schichtdicke resultiert, hat dabei einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Lage der Ausgleichsgeraden und kann im Rahmen der Streuung betrachtet werden.

Aus den Auftragungen in Abbildung 4.23 ist erkennbar, dass die Übereinstimmung der Ausgleichsgeraden mit den Datenpunkten zum Teil erheblichen Abweichungen unterliegt. In der Folge ergeben sich Fehler für die berechneten reduzierten E-Moduln, die sich zudem je nach dem verwendeten Modell und damit mit der An-

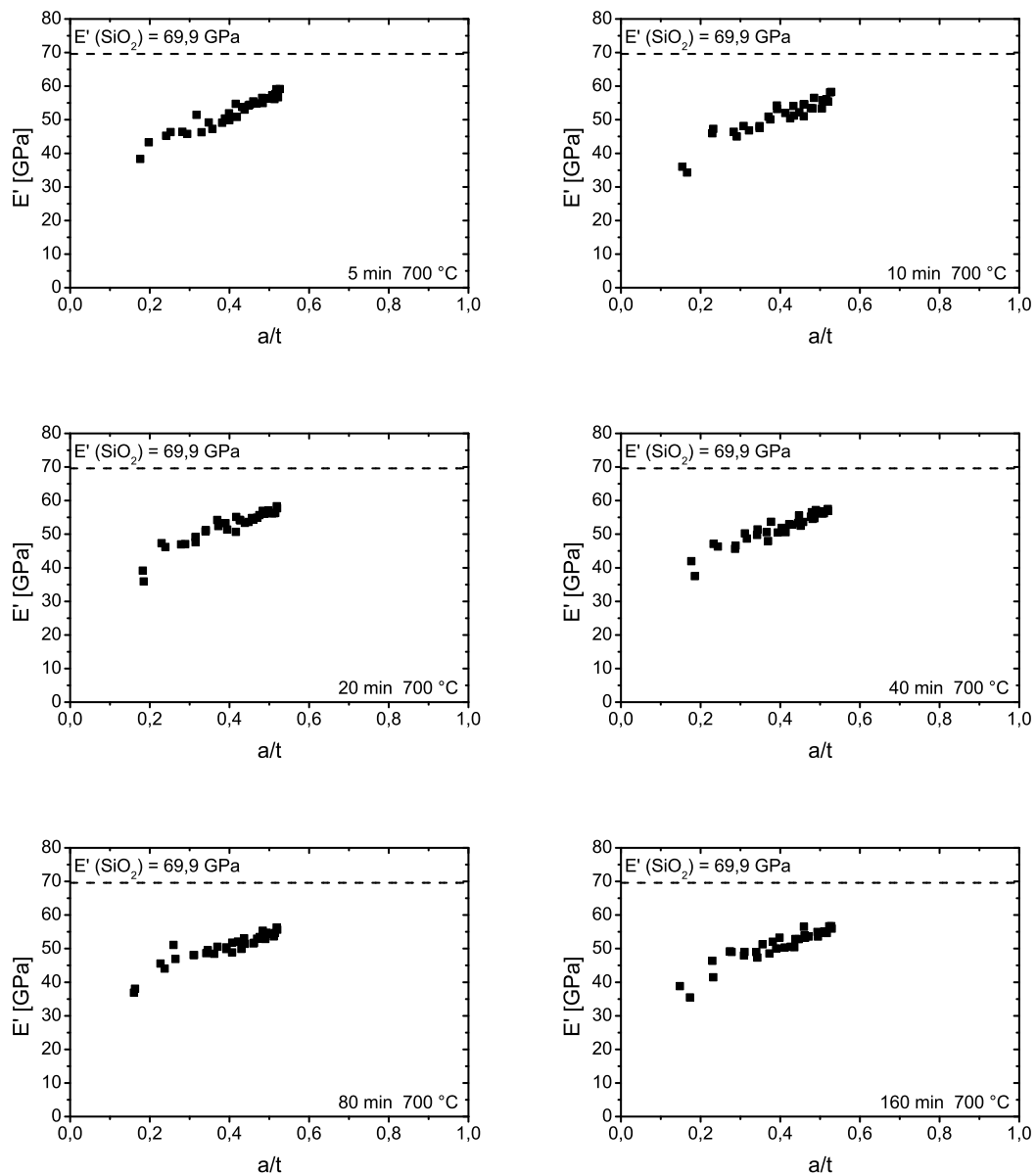
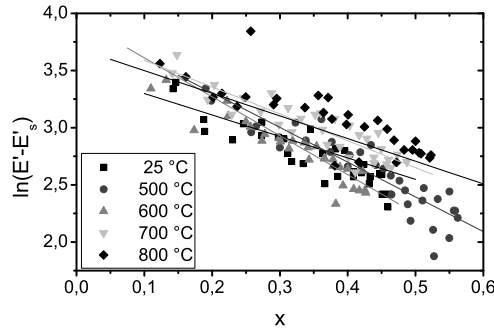


Abbildung 4.22: Der reduzierte E-Modul für Sintern bei verschiedenen Haltezeiten von 5 min bis 160 min bei einer Temperatur von  $700^\circ\text{C}$ .

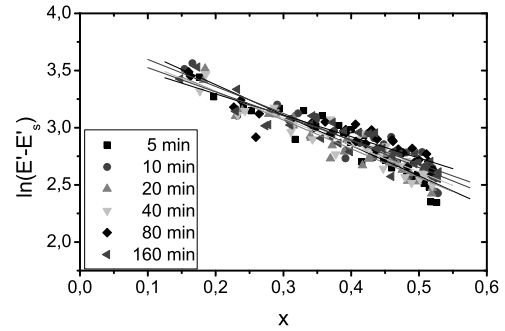
zahl der freien Fitparameter unterscheiden. Die Streuung der Datenpunkte selbst ist mit experimentellen Begebenheiten zu erklären. Die mangelnde Reproduzierbarkeit ist durch Inhomogenitäten und der Probenbeschaffenheit im Allgemeinen zu erklären. In der gegenüberstellenden Auftragung der reduzierten E-Moduln in Abbildung 4.24 wurde zwecks der Übersichtlichkeit auf die Darstellung von Fehlerbalken verzichtet. Zur Orientierung können 10 % des angezeigten Werts als Maß für die mittlere Abweichung angenommen werden.



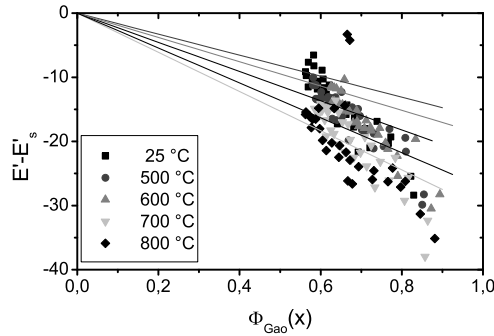
Exponentialfunktion, isochron



Exponentialfunktion, isotherm



Gao-Funktion, isochron



Gao-Funktion, isotherm

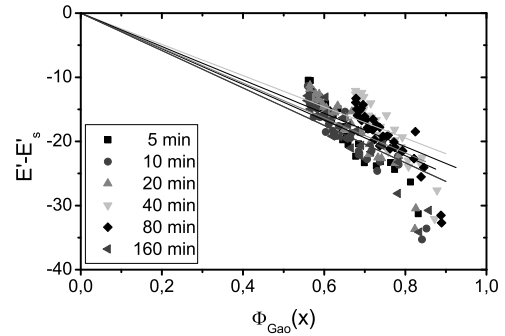


Abbildung 4.23: Auftragungen der Datenpunkte und Fits zur Ermittlung des reduzierten E-Moduls nach der Exponentialfunktion (oben) und der Gao-Funktion (unten) für isochrones Sintern (1h, links) sowie isothermes Sintern bei 700 °C (rechts).

Die Graphen in Abbildung 4.24 zeigen die berechneten reduzierten E-Moduln für isochrones Sintern für 1 h (links) sowie für isothermes Sintern bei 700 °C (rechts). Zum Vergleich mit den gemessenen Werten ist zusätzlich zu den Werten aus den Anpassungen der gemessene reduzierte E-Modul bei der geringsten Last von 100  $\mu\text{N}$  aufgetragen. Die maximale Eindringtiefe betrug bei dieser Last etwa 30 nm bis 40 nm und entspricht der Empfehlung, nach der die Eindringtiefe durch die Schichtdicke und den Indenterradius begrenzt ist. In der Auftragung sind die Verbindungen zwischen den Datenpunkten als Führung für das Auge zu verstehen und sollen der visuellen Trennung der jeweils drei dargestellten Datensätze dienen.

Die gemessenen und die berechneten reduzierten E-Moduln liegen insgesamt unter 55 GPa und damit unter den theoretischen reduzierten E-Moduln sowohl des Zinkoxids von 98,3 GPa als auch des Substrats von 69,6 GPa. Im Vergleich zu den gemessenen Werten liefert die Anpassung mit der Gao-Funktion höhere, während

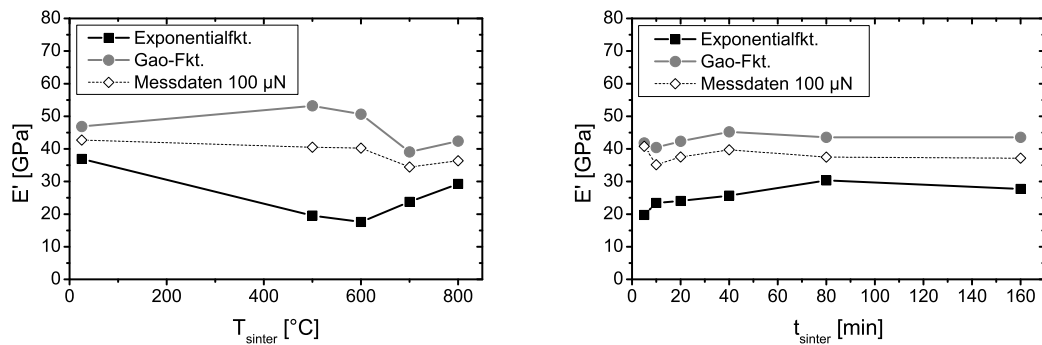


Abbildung 4.24: Vergleich der ermittelten reduzierten E-Moduln für (links) isochrones und (rechts) isothermes Sintern. Zum Vergleich sind die reduzierten E-Moduln bei der geringsten gemessenen Last von 100  $\mu\text{N}$  aufgetragen.

nach der Exponentialfunktion konsequent geringere Werte ausgegeben werden.

Für das isochrone Sintern mit einer Haltezeit von 1 h bei Temperaturen bis 800  $^{\circ}\text{C}$  ist zu erkennen, dass bei den Messdaten die höchste Steifigkeit mit wenig über 40 GPa bei der unbehandelten Probe liegt. Der zweite Messpunkt bei 500  $^{\circ}\text{C}$  weist einen geringfügig niedrigeren reduzierten Modul auf. Der Trend zur Abnahme setzt sich für höhere Temperaturen fort. Bei 700  $^{\circ}\text{C}$  wird ein E-Modul von etwa 34 GPa gemessen, bis 800  $^{\circ}\text{C}$  nimmt der reduzierte E-Modul auf etwa 36 GPa zu.

Mit der Gao-Funktion werden konsequent höhere reduzierte E-Moduln erhalten. Zudem ist von der unbehandelten Probe zur der nach Behandlung bei 500  $^{\circ}\text{C}$  eine Zunahme von etwa 46 GPa auf etwa 54 GPa zu beobachten. Für die höheren Temperaturen kommt es zu einer Abnahme bis auf etwa 40 GPa bei 700  $^{\circ}\text{C}$ . Bei 800  $^{\circ}\text{C}$  folgen die Daten dem Trend der Messwerte mit einem geringen Anstieg auf etwa 44 GPa.

Die Auswertung mit der Exponentialfunktion liefert einen entgegengesetzten Verlauf. Insgesamt liegen die berechneten Datenpunkte niedriger als die Messwerte. Die unbehandelte Probe weist einen reduzierten E-Modul von 37 GPa auf. Mit höheren Temperaturen findet zunächst eine Abnahme auf unter 20 GPa bei 600  $^{\circ}\text{C}$  statt. Im Anschluss nimmt der E-Modul kontinuierlich zu und erreicht etwa 30 GPa bei 800  $^{\circ}\text{C}$ .

Beim isothermen Sintern ist nach den gemessenen reduzierten E-Moduln kein ausgeprägter Trend einer Zu- oder Abnahme zu verzeichnen. Die ermittelten Werte bewegen sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen des isochronen Sinterns bei 700  $^{\circ}\text{C}$  zwischen 35 GPa und 40 GPa. Die Auswertung nach der Gao-Funktion bildet den Verlauf der Messwerte um etwa 5 GPa zu höheren Werten verschoben ab. Für

beide Datensätze ist nach einem Rückgang zwischen 5 min und 10 min Haltezeit ein kontinuierlicher, geringer Anstieg bis zum Maximalwert bei 40 min Haltezeit zu erkennen. Das Maximum liegt bei etwa 39 GPa für die Messwerte bzw. 45 GPa für die Werte der Gao-Funktion. Bis zur Haltezeit von 160 min bleiben die Werte bis auf eine geringe Abnahme praktisch konstant. Nach der Anpassung mit der Exponentialfunktion ist der E-Modul zu Beginn der Haltezeit mit etwa 20 GPa im Vergleich wesentlich geringer und nimmt mit zunehmender Haltezeit zu. Der Wert nach 5 min Haltezeit nimmt von etwa 20 GPa auf etwa 30 GPa nach 80 min zu. Zwischen 80 und 160 min bleibt der reduzierte E-Modul praktisch konstant bei etwa 28 GPa. Insgesamt entspricht allein das Ergebnis dieser Anpassung der Erwartung, dass die Schicht mit zunehmender Sinterdauer steifer wird.



# Kapitel 5

## Diskussion

Im Fokus der Untersuchungen steht das Sinterverhalten nanokristallinen Zinkoxids. Das Verständnis der Prozesse während der thermischen Behandlung von Pulverpackungen ist essenziell bei der Herstellung von Bauteilen aus nanokristallinen Materialien. Die mechanischen und funktionellen Eigenschaften sind dabei direkt mit dem Gefüge korreliert, weshalb eine Abbildung der Gefügeänderungen über einen möglichst großen Bereich der Sintertemperatur und damit der Dichte Rückschlüsse auf die Entwicklung der Bauteileigenschaften ermöglicht. Umgekehrt können veränderte physikalische Eigenschaften Erkenntnisse zur Entwicklung des Gefüges liefern.

Starke attraktive Wechselwirkungen nanoskaliger Partikel untereinander führen bei der Verarbeitung beinahe zwangsläufig zu Agglomeration. Dieses Phänomen ist selten ganz und falls doch, dann oft nur mit großem Aufwand zu vermeiden. In diesem Kapitel wird zunächst das Verdichtungsverhalten von Massivproben aus agglomerierten Zinkoxidnanopartikeln behandelt. Die Besonderheit liegt in dem hierarchischen Aufbau des Gefüges und der Analyse der Sintervorgänge sowie deren Zusammenspiel auf den unterschiedlichen Ebenen der Gefügehierarchie.

Eine Vielzahl vor allem elektronischer Anwendungen basiert auf dünnen, nanopartikulären Schichten aus Zinkoxid. Die oft notwendige thermische Nachbehandlung stellt vor allem bei der kommerziellen Produktion der Funktionalität und die mechanische Integrität der Schicht her und sollte nach Möglichkeit mit geringem energetischen Aufwand erfolgen. Die Bedingungen für die Verdichtung von Massivkörpern und dünnen Schichten unterscheiden sich dabei grundlegend vor allem durch die geometrische Einschränkung durch das Substrat. Eine direkte Analyse der Gefüge von nanopartikulären Schichten mit Dicken von wenigen 100 nm ist aufgrund der Größenverhältnisse experimentell schwer zugänglich. Daher behandelt der zweite Abschnitt dieses Kapitels den mittels Nanoindentation bestimmten Elastizitätsmodul, mit dessen Hilfe Rückschlüsse auf das Sinterverhalten der dünnen Schichten gezogen werden sollen.

## 5.1 $\mu$ -ZnO

Die Beschreibung der Vorgänge bezieht sich im Folgenden auf verschiedene Größenordnungen. Die nanoskopische Skala beschreibt die Verhältnisse auf der Größenordnung der Nanopartikel. Es schließt sich die mikroskopische Skala mit Merkmalen in der Einheit weniger  $\mu\text{m}$  an. An die mesoskopische Skala, die einige  $\mu\text{m}$  umfasst, folgt die makroskopische Skala, die in den mm-Bereich reicht und die Verhältnisse des Formkörpers wiedergibt.

Es wird das Verdichtungsverhalten von nanopartikulärem Zinkoxid charakterisiert, das agglomeriert vorliegt und eine hierarchische Ordnung auf drei Ebenen des Gefüges aufweist. Besonders zu Beginn des Sinterns können die Vorgänge innerhalb der Agglomerate durch die schonende Präparation von Querschnitten veranschaulicht analysiert werden. Die Entwicklung des Gefüges findet in drei durch Temperaturbereiche definierten Regimen statt, an denen sich die Diskussion im Folgenden orientiert:

1. Im ersten Regime bis  $500^\circ\text{C}$  findet Sintern lediglich auf der nanoskopischen Skala ohne merkliche makroskopische Verdichtung statt. Es ist keine Änderung der Kristallitgröße zu verzeichnen, während sich die Kristallitform von einer Vorzugsorientierung hin zu einer isometrischen Geometrie ändert.
2. Das zweite Stadium reicht von  $500^\circ\text{C}$  bis  $700^\circ\text{C}$ . Das Sintern findet in diesem Temperaturbereich simultan in zwei Stadien und auf unterschiedlichen Größenordnungen statt. Das mittlere sowie das Endstadium des Sinterns mit Verdichtung und Kornwachstum bestimmen die Vorgänge auf der nanoskopischen Ebene der Gefügehierarchie. Mit dem Aufbruch der Agglomerate und der Ausbildung von Sinterhälsen zwischen den Agglomeraten beginnt die Verdichtung des Formkörpers. Damit wird das Anfangsstadium des Sinterns auf makroskopischer Skala eingeleitet. Die Größe des Systems, auf der Gefügeänderungen stattfinden, umfasst nicht länger ein Agglomerat, sondern den gesamten Formkörper. In Folge dessen kommt es bis zu einer Temperatur von  $700^\circ\text{C}$  zu einer drastischen Umordnung mit einer Homogenisierung des gesamten Gefüges.
3. Im Anschluss an die Umordnung sind ab  $700^\circ\text{C}$  die Einflüsse der hierarchischen Ordnung auf das Sinterverhalten aufgehoben. In der Folge kommt es in der letzten Phase allein auf der makroskopischen Skala zu Verdichtung und Kornwachstum des homogenisierten Gefüges. Die erreichte Dichte von 96 % nach 4 h bei  $900^\circ\text{C}$  ist vergleichbar mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen zum Sintern nanokristallinen Zinkoxids und beschreibt die Begrenzung des dritten Regimes.

### 5.1.1 Sintern in Agglomeraten

Das erste Regime reicht bis zu einer Temperatur von 500°C. Auf der mikroskopischen Skala ist keine Wechselwirkung der Agglomerate untereinander und somit auch keine Veränderung im Gefüge des Formkörpers auszumachen. Die Änderungen finden ausschließlich im Innern der Agglomerate und auf deren Oberfläche, also auf der nanoskopischen Skala statt.

Die Ergebnisse der Thermogravimetrie (siehe Abbildung 4.1 auf Seite 54), der Röntgenanalyse (Abbildung 4.11 auf Seite 67) und der Gasadsorption (Abbildung 4.3 auf Seite 56) zeigen zusammen mit den Gefügeaufnahmen (Abbildung 4.7 auf Seite 61), dass thermisch aktivierte Prozesse bis 500°C zu einer Veränderung des Gefüges in der Größenordnung von nm führen. Zur Diskussion muss berücksichtigt werden, dass bis zu einer Temperatur von 400°C noch organische Spezies als Reste der Edukte aus der Synthese vorliegen. Oberhalb dieser Temperatur können die Entwicklungen wegen der vollständigen Zersetzung der organischen Bestandteile eindeutig Prozessen im Zinkoxid zugeordnet werden.

Zwischen 300°C und 500°C findet der prominente Rückgang der spezifischen Oberfläche statt (Abbildung 4.3 auf Seite 56). Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen zum Sinterverhalten nanokristallinen Zinkoxids bei geringen Temperaturen. Der Rückgang der spezifischen Oberfläche wurde vor allem bei Louër und Auffrédic übereinstimmend beobachtet [54, 74]. So zeigte sich in ihren Untersuchungen eine Verminderung der spezifischen Oberfläche auf etwa ein Fünftel bis zu Temperaturen von 500°C (siehe Tabelle 5.1).

Die Ergebnisse der Gasadsorption belegen, dass im Rahmen der Verdichtung im Innern der Agglomerate die frei zugängliche Oberfläche reduziert wird. Es bleibt dabei zu diskutieren, ob das Innere der Agglomerate für das Adsorbatgas zugänglich ist und im Zuge der Verdichtung auch zugänglich bleibt. Die Hülle der Agglomerate kann bereits im Ausgangszustand dicht sein, so dass Stickstoffmoleküle sie nicht durchdringen und die innere Oberfläche nicht belegen können. In diesem Fall würde

Tabelle 5.1: Spezifische Oberflächen aus der Gasadsorption im Vergleich zu früheren Untersuchungen.

Temperatur [°C]	$S_m$ [m <sup>2</sup> /g]		
	Louër [74]	Auffrédic [54]	diese Arbeit
nach der Synthese	11,3	30,0	21,3
400	7,3	15,7	14,4
500	3,3	5,5	4,1

die Formänderung der Nanokristalle an den Oberflächen der Agglomerate, wie sie in den HRTEM-Aufnahmen in Abbildung 4.5 auf Seite 59 gezeigt ist, allein zur Abnahme der spezifischen Oberfläche führen. Ein weiterer Effekt kann sein, dass die Hülle der Agglomerate zunächst permeabel gegenüber Stickstoff ist und während der Temperaturbehandlung soweit verdichtet, dass das Gas diese nicht mehr durchdringen kann. Die innere Oberfläche der Agglomerate könnte also erst ab einem bestimmten Punkt des Temperns nicht mehr zur Messung beitragen. Für die dritte Möglichkeit bliebe die Hülle des Agglomerats während der gesamten Wärmebehandlung permeabel für das Adsorbatgas, so dass der Rückgang von  $S_m$  auf die Formänderung der Kristallite sowie auf Verdichtungsprozesse innerhalb der Agglomerate zurückzuführen wäre.

Die Umrechnung der spezifischen Oberfläche bei Raumtemperatur, genauer nach dem Auslagern bei 200°C im Vorfeld der Adsorptionsmessung, in einen sphärischen Partikeldurchmesser ergibt einen Wert von etwa 50 nm. Er ist um den Faktor zwei größer im Vergleich zur Röntgenanalyse, wobei die Annahme einer sphärischen Kristallitform nicht der Realität entspricht. Dennoch lässt diese Abschätzung den Schluss zu, dass das Adsorbatgas die in den Agglomeraten gepackten Kristallite im Innern belegt. Nach 1 h bei 500°C beträgt der mittlere sphärische Partikeldurchmesser aus der spezifischen Oberfläche etwa 260 nm und liegt damit um etwa eine Größenordnung höher als die Kristallitgröße aus der Röntgenanalyse, die dagegen mit ca. 30 nm weitgehend konstant bleibt. Die Kristallite liegen also in einer dichten Packung vor, so dass die Oberfläche nicht mehr vom Adsorbatgas belegt werden kann. Die Diskrepanz zwischen Kristallit- und Partikelgröße weist auf die Bildung von dichten Bereichen, den Domänen, hin. Eine vollständige Verdichtung der äußeren Hülle ist aus dieser Betrachtung heraus eher nicht wahrscheinlich, da der mittlere Durchmesser von 260 nm nur etwa halb so groß ist wie der Agglomeratdurchmesser, der in den Aufsichten und Querschnittsaufnahmen sichtbar ist.

Als Ursache für den Rückgang der spezifischen Oberfläche kommen mehrere Faktoren in Frage. Die Triebkraft für die Verdichtung und das Kornwachstum ist der Abbau der Grenz- und Oberflächenenergie. In der klassischen Sintertheorie kann das im Anfangsstadium des Sinterns, also bei niedrigen Temperaturen durch die Zunahme der Kontaktquerschnittsflächen erreicht werden [20]. Speziell bei Nanopartikeln können die attraktiven Oberflächenkräfte außerdem dazu führen, dass sich berührende Teilchen elastisch verformt werden und durch eine Abflachung der Kontaktfläche die zugängliche Oberfläche verringert wird [75]. Allgemein wird die Annäherung der Partikel begünstigt von einer hohen Packungsdichte, bei der die Partikel eine hohe Koordination aufweisen, also viele Kontaktstellen zu benachbarten Partikeln besitzen.



Es kommt zu Verdichtung auf der zweiten Hierarchieebene. In den Untereinheiten sind die Kristallite mit einer hohen Koordination gepackt. In den Zwischenräumen befinden sich nanometrische Poren, die im Umkehrschluss eine geringe Koordination aufweisen. Liegt die Porenkoordination unterhalb einer kritischen Größe, so können die Poren abgebaut werden [76]. Große Poren zwischen sowie innerhalb der Untereinheiten besitzen im Vergleich eine hohe Koordination, wodurch der Abbau erschwert wird, sobald der kritische Wert überschritten ist. Die geometrische Einschränkung durch die Größenkonstanz der Agglomerathülle bedingt, dass auf das gesamte Agglomerat gesehen die Dichte konstant bleibt. Verdichtung geschieht dagegen innerhalb der Domänen. Das Porenvolumen wird folglich von den kleinen Poren mit geringer Koordination in große Poren mit geringer Koordination umgelagert.

Eine runde Form stellt die thermodynamisch günstige Geometrie für die Poren dar, bei der das maximale Volumen bei minimaler Oberfläche eingenommen wird. Das Bestreben hin zu abgerundeten Oberflächen wird belegt durch das vermehrte Auftreten von Poren mit rundem Querschnitt sowie das Abrunden der vormals rauen Rissflanken mit zunehmender Temperatur. Bis zu Temperaturen von 500 °C besitzen die Poren noch eine eher unregelmäßige Form, die sich aufgrund der thermischen Aktivierung der Diffusionsprozesse bei höheren Temperaturen einer runden Form annähern. Dieser Prozess und die daraus folgenden Entwicklungen sind Gegenstand des zweiten Regimes der Gefügeentwicklung und werden im nachfolgenden Kapitelabschnitt näher erläutert.

Im Ausgangszustand nach der Synthese sind die Kristallite in den Domänen gepackt. Innerhalb dieser Untereinheiten weisen die gleichmäßig verteilten Poren in der Größenordnung weniger nm darauf hin, dass die Packungsdichte der Kristallite zwar homogen, aber nicht maximal dicht ist. Während der Temperaturbehandlung bleibt die Agglomeratgröße weitgehend konstant, während im Innern Verdichtungsprozesse auftreten. Die Konstanz der Agglomeratgröße bewirkt eine geometrische Einschränkung für die Verdichtung im Innern. Diese wiederum wird belegt durch die Poren mit einer länglichen Geometrie und einer Vorzugsorientierung. In Abbildung 4.7 c) auf Seite 61 besitzen kleinere Poren im Randbereich, die nicht den rissartigen Strukturen entstammen, ein erhöhtes Aspektverhältnis mit einer Ausrichtung von der Mitte zum Rand hin. Die Ausbildung einer anisometrischen Porenform ist übereinstimmend mit den Ausführungen von Guillon et al., die eine Anisotropie des Gefüges und insbesondere der Porengestalt beim Sintern dünner Schichten unter geometrischer Einschränkung beschreiben [31].

Begünstigend wirkt sich die Formänderung der Kristallite auf den Umordnungsprozess im Innern der Agglomerate aus, wie sie in den Röntgenuntersuchungen

festgestellt wird (Abbildung 4.11 auf Seite 67). Im Ausgangszustand besitzen die Kristallite eine Anisometrie mit der Vorzugsorientierung entlang der kristallographischen [002]-Richtung, die mit zunehmender Temperatur abnimmt und bei 500 °C zu annähernd isometrischen Kristalliten führt. Dabei ist die Kristallitgröße insgesamt nahezu unverändert bei etwa 25 nm bis 30 nm (siehe Tabelle 4.2 auf Seite 65). Die Anwendung einer Haltezeit fördert zudem die Formänderung. Es ist wahrscheinlich, dass eine isometrische Gestalt der thermodynamischen Gleichgewichtsform für die Nanopartikel entspricht.

Die Dimensionen der Kristallite wurden in früheren Arbeiten mittels der Röntgenreflexverbreiterung verfolgt. Auffrédic konnte ein Wachstum sowohl in der Basalebene als auch in der Höhenrichtung der hexagonalen Geometrie der Kristallite für Temperaturen ab etwa 300 °C feststellen. Bei dieser Temperatur wurde das von ihm untersuchte Material synthetisiert; sie stellt damit die untere Grenze dar. Das unterschiedliche Verhalten der Kristallite im Wachstum muss allerdings differenziert betrachtet werden. Das Syntheseverfahren des Ausgangsmaterials und die ursprüngliche geometrische Form der Zinkoxidkristallite besitzen einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf das Sinterverhalten des Zinkoxids [54].

Eine Entwicklung hin zur isometrischen Form unter Beibehaltung der Kristallitgröße bewirkt, bezogen auf einen einzelnen und isolierten Kristallit, zum einen den Rückgang der spezifischen Oberfläche. Zum anderen hat die Kristallitform Einfluss auf die Bewegung der Kristallite untereinander, wenn diese ihre Packungsdichte verändern. Asymmetrische Kristallite führen aufgrund unterschiedlicher Krümmungsradien der Oberfläche zu Rotation und Gleitbewegung, sobald die Kristallite in Kontakt zueinander stehen. Chen und Chen beschrieben, dass dieser Umstand bei Nanopartikeln eine Umordnung hin zu einer dichteren Packung bis zu 65 % der theoretischen Dichte (TD) bewirkt [77]. Es ist davon auszugehen, dass bei diesen Prozessen zunächst Obeflächendiffusion auftritt [55, 77], die einerseits das Gleiten der Körner untereinander begünstigt und außerdem die Formänderung der Kristallite bewirkt. Bei Erreichen der Dichte von 65 % TD ist die Bewegungsfreiheit der Kristallite soweit eingeschränkt, dass eine weitere Verdichtung nur durch Korngrenz- und Volumendiffusion erreicht werden kann [77]. Darüber hinaus können die Temperaturen, die zum Erreichen dieser Dichte notwendig sind, diese Transportpfade für nanoskalige Partikel thermisch aktivieren. Dabei wird Korngrenzdiffusion bei Zinkoxid sowohl bei mikro- als auch bei nanokristallinen Körnern als der dominante Transportpfad während der Verdichtung im mittleren Sinterstadium zwischen 65 % und 90 % TD angesehen [43].

Hynes et al. beobachteten die Entwicklung von nanokristallinem Zinkoxidpulver bei sukzessiv höheren Temperaturen mit einer Haltezeit von jeweils 1 h [25]. Ein

Wachstum der Nanokristallite wurde nach Auswertung der Röntgenreflexe für eine Sintertemperatur von 500 °C festgestellt. Gleichzeitig wurde das Auftreten von „Supergrains“, also unverhältnismäßig großer Körner, beschrieben, in denen wenige Kristallite zu Agglomeraten zusammengefasst sind. Diese Agglomerate wurden als möglicher Ursprung für das Auftreten der „Supergrains“ im Verlauf des Sinterns bei höheren Temperaturen diskutiert. Das in Hynes' Arbeit beschriebene Verhalten für das Pulver ist also vergleichbar mit den gefundenen Resultaten auf der Skala der Domänen, in denen durch Umordnung verdichtete Nanopartikel vorliegen.

Olorunyolemi et al. beschrieben, dass Presslinge aus 20 nm großen Nanopartikeln bei 400 °C verdichteten, während Presslinge aus submikrokristallinen Partikeln von 200 nm Größe ab 600 °C Verdichtung zeigten [41]. Whittemore et al. beobachteten die Abnahme der spezifischen Oberfläche für nanokristallines Zinkoxid mit einer Korngröße von etwa 250 nm [53]. Es konnte eine Abnahme der spezifischen Oberfläche beginnend bei 450 °C festgestellt werden (Abbildung 4.3 auf Seite 56), Verdichtung hingegen wurde erst bei 550 °C nachgewiesen (Abbildung 4.4 auf Seite 4.4). Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den vorliegenden Erkenntnissen. Das beobachtete Verhalten deutet darauf hin, dass Verdichtung innerhalb der Domänen stattfindet und die Begrenzung des Systems auf das Agglomerat keine makroskopische Verdichtung bewirkt.

Die Sinterprozesse führen zu einer Veränderung des Gefüges innerhalb der Agglomerate, also auf den ersten beiden Ebenen der hierarchischen Ordnung. Die Formänderung der Kristallite findet zunächst aufgrund von Oberflächendiffusion statt und läuft parallel mit der Umordnung in eine dichtere Packung, ohne dass die Kristallitgröße zunimmt. Das Porenvolumen erfährt aufgrund der geometrischen Einschränkung eine Umverteilung von vielen kleinen zu wenigen großen Poren. Dieser Prozess resultiert in der drastischen Abnahme der spezifischen Oberfläche. Die Größenkonstanz der Agglomerathülle bewirkt eine Ausbildung von Anisometrie bevorzugt in der Nähe des Rands der Agglomerate, die sich in einer Anisometrie mit einer Vorzugsorientierung der Porenform äußert. Im ersten Regime der Gefügeentwicklung tritt also auf der nano- und mikroskopischen Hierarchieebene das Sintern im ersten sowie im zweiten Sinterstadium auf.

### 5.1.2 Sintern zwischen den Agglomeraten und Umordnung

Das zweite Regime erstreckt sich auf den Temperaturbereich zwischen 500 °C und 700 °C. Hier tritt Sintern in unterschiedlichen Stadien parallel auf verschiedenen Ebenen der hierarchischen Ordnung auf. Es kommt in der Folge zu einer Homogenisierung des Gefüges mit dem Verlust der ursprünglichen Agglomeratstruktur.

Der Abgrenzung zwischen dem ersten und dem zweiten Regime wird bestimmt durch das Aufbrechen der Agglomeratstruktur. Wie der Querschnitt durch die Agglomerate in Abbildung 4.7 auf Seite 61 zeigt, ist mit dem Durchbruch der Poren durch die äußere Hülle der Agglomerate das System nicht mehr allein auf ein einzelnes Agglomerat zu beschränken. Zudem kann auf der makroskopischen Skala für den Formkörper nach einer Behandlung von 4 h bei 600 °C ein Zuwachs der Dichte von 5 % TD beobachtet werden. Die Gefügequerschnitte zeigen in Abbildung 4.8 auf Seite 63 das Auftreten von Halsen als Verbindungen zwischen den Agglomeraten. Es kommt zur Annäherung der Agglomerate untereinander, wodurch auf dieser Größenordnung gemäß der klassischen Sintertheorie das erste Sinterstadium eingeleitet ist [21, 78]. Die Bildung neuer Kontaktstellen bewirkt bis 700 °C eine drastische Umordnung des Gefüges mit dem Verlust der bisherigen Struktur, die durch die Agglomerate vorgegeben ist (Abbildung 4.9 auf Seite 64).

Die Verdichtung auf der makroskopischen Skala tritt in Folge des Sinterfortschritts auf der mikroskopischen Skala auf. Während der fortschreitenden Verdichtung im Innern der Agglomerate unter der geometrischen Einschränkung der äußeren Hülle entstehen große Poren, die das Innere der Agglomerate fast vollständig ausfüllen. In einigen Fällen sind die Agglomerate dann als hohle sphärische Gebilde mit einer nahezu dichten äußeren Hülle zu betrachten, wie es in Abbildung 4.7d) gezeigt ist. Die beiden Prozesse der Verdichtung und des Kornwachstums der Kristallite sowie des Porenwachstums großer Poren unter der geometrischen Einschränkung führen zu Spannungen vor allem in den dichten Randbereichen der Agglomerate. Da die Spannung mit dem Querschnitt der Randbereiche skaliert, kommt es an Stellen mit geringem Querschnitt zuerst zum Aufbruch.

Die Koordination der verbleibenden großen Poren wird durch Kornwachstum verringert, so dass die Bedingungen für den Abbau der Poren tendenziell begünstigt werden. Der Vergleich der Korn- und der Porengröße legt allerdings nahe, dass große Poren ein vielfaches Volumen eines Korns besitzen, also große Poren auch infolge des Kornwachstums von so vielen Körnern umgeben sind, dass die kritische Koordinationszahl nicht unterschritten wird. Der Befund, dass die Poren zwischen dichten Bereichen wachsen, ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Exner [79].

Für das Verhalten der Poren können zwei Fälle diskutiert werden. Zum einen beschreiben Zimmermann et al. das Sintern ohne geometrische Einschränkung [80]. Für diesen Fall wird festgehalten, dass Poren im gleichen Maße schrumpfen wie die umgebende Matrix. Andererseits beschreibt Sudre das Sintern sphärischer Körper mit dichter Hülle [81]. In der Arbeit wird das Aufbrechen von Korngrenzen im Innern unter der Einschränkung einer nicht schrumpfenden Matrix diskutiert. Tritt

zudem Kornwachstum ein, so wird der Prozess des Aufbrechens von Verbindungen im Innern beschleunigt. Dieser führt dazu, dass poröse Bereiche infolge des Aufbrechens unter dann geringer Spannung stehen und daher einfacher und vollständig verdichten können. In der Konsequenz entstehen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit große Poren. Bei 600 °C und einer Haltezeit von 4 h, wie in Abbildung 4.8 illustriert, hat die Porengröße ein Maß erreicht, bei dem die ursprünglichen Agglomerate wie hohle Kugeln mit einer dichten Hülle erscheinen. In diesem Stadium treten Spannungen in der äußeren Hülle auf, die ein Aufbrechen bewirken.

Die Öffnung der Agglomerate wird als Grund für das Ausbleiben des Rückgangs der spezifischen Oberfläche zwischen 500 °C und 600 °C betrachtet. Die Auftragung der spezifischen Oberfläche in Abbildung 4.3 zeigt hier eine geringfügige Zunahme von  $S_m$ , während ansonsten über den gesamten Temperaturbereich eine stetige Abnahme zu beobachten ist. Nach der Öffnung kann die innere Oberfläche der Agglomerate vom Adsorbat belegt werden, so dass trotz voranschreitender Verdichtung eine Zunahme der durch die Gasmoleküle belegbaren Oberfläche stattfindet. Die Gesamtdichte des Formkörpers wird bei 600 °C allerdings erhöht, so dass zwei gegenläufige Effekte vorherrschen. Der Effekt der Zunahme der Oberfläche durch die Öffnung ist somit offenbar größer als der der Abnahme durch die Verdichtung. Die Gefügeänderung hat also einen deutlichen Einfluss auf die spezifische Oberfläche und markiert den Beginn der makroskopischen Verdichtung.

Nachdem bei 550 °C erste Öffnungen der Agglomerate zu erkennen sind, zeigen sich bei 600 °C vielfach Durchbrüche der Poren durch die Agglomeratoberflächen. In den Querschnitten können diese nahe der Probenoberfläche zum Teil während der Präparation mit dem Ionenstrahl entstanden sein. In oberflächenfernen Bereichen allerdings ist davon auszugehen, dass die Durchbrüche in Folge des Sinterns innerhalb der Agglomerate zustande kommen. Ein weiteres Merkmal ist das Auftreten von Sinterhälsen an den Kontaktstellen benachbarter Agglomerate bei 600 °C. Sie eröffnen neue Pfade für den Transport von Materie, der zudem durch die mit der Temperatur zunehmende thermische Aktivierung begünstigt ist. Diese Sinterhälsen schaffen eine neue Gefügeordnung, für die das System einen neuen Gleichgewichtszustand anstrebt. Während sich die Sintervorgänge, im Speziellen die Verdichtung, bis dahin auf die Agglomerate beschränkt, wird durch die Ausbildung von Kontakten und Hälsen zwischen den Agglomeraten das zu betrachtende System auf den gesamten Formkörper erweitert. Das Sintern geschieht nun also nicht mehr allein auf der nanoskopischen Größenordnung, sondern erreicht die makroskopische Skala und damit die dritte Ebene der Gefügehierarchie.

Das mittlere Regime der Gefügeentwicklung wird geprägt durch Sintern, das par-

allel auf unterschiedlichen Hierarchieebenen stattfindet. Im Innern der Agglomerate wird die im ersten Regime begonnene Verdichtung der Domänen fortgeführt. Innerhalb dieser Domänen treten hohe Dichten auf, so dass ein Wachstum der Kristallite möglich und wahrscheinlich ist. Somit tritt innerhalb der Domänen, also auf der mikroskopischen Sinterskala und damit der zweiten Hierarchieebene das finale Sinterstadium nach der klassischen Einteilung auf. Die Ausbildung von Sinterhälsen zwischen den Agglomeraten zeigt, dass gleichzeitig Materialtransport auf der mikroskopischen Skala stattfindet. Die Verdichtung innerhalb der Domänen ist in diesem Stadium weit fortgeschritten, so dass nun der Materialfluss über die neuen Kontaktstellen die makroskopische Verdichtung des Formkörpers erlaubt. Damit liegt auf der dritten, makroskopischen Ebene das Anfangsstadium des Sinterns vor.

Die Agglomerate besitzen zum Zeitpunkt der Halsbildung die Form von Hohlkugeln mit einer dichten Hülle und einer oder wenigen großen Poren im Innern. Die Dicke der Hülle ist dabei nicht homogen, so dass bei Kontakt zu benachbarten Kugeln unterschiedliche, nicht gleichmäßig geformte Domänen in Kontakt kommen. Unterschiedliche Oberflächenenergien, die sich in unterschiedlichen Krümmungen der Oberflächen um den Kontakt herum darstellen, bewirken nach Exner nichtzentrische Kräfte auf die Domänen und damit die Rotation und Translation [82]. Chen et al. beschreiben den Vorgang ähnlich für Nanopartikel und nehmen Oberflächendiffusion als den ermöglichenden Mechanismus für die Partikelbewegung an [77]. Die Umordnungsprozesse der Domänen können thermodynamisch betrachtet die gleiche Ursache besitzen wie die dichtere Packung der Nanokristallite im ersten Regime. Es kommt an einigen Stellen zum Aufbruch bestehender Verbindungen der Domänen eines Agglomerats, während neue Verbindungen zu Domänen benachbarter Agglomerate geknüpft werden. Letztlich führen diese Prozesse zum Verlust der Struktur des ursprünglichen Gefügebauwerks, die sich entwickelt von den sphärischen, isolierten Agglomeraten hin zu einem auf mesoskopischer Skala homogenen porösen Netzwerk dichter, untereinander verbundener und in der Form veränderter Domänen.

Die Homogenisierung wird verdeutlicht durch die Porenflächenverteilung in Abbildung 4.12 auf Seite 69. Während bei 600 °C die Agglomerathüllen die Intraagglomeratporen von den Interagglomeratporen trennen, ist nach der Umordnung bei 700 °C diese Trennung nicht mehr möglich, so dass die bimodale Verteilung in eine monomodale Verteilung übergeht. Die neue Verteilung ist dabei breiter und weist einen höheren Mittelwert auf als die der Interagglomeratporen. Die Umverteilung hat also ein neu geordnetes Gefüge mit einer homogenen Porenverteilung geschaffen.

Innerhalb der Domänen ist in Folge der Entwicklung im ersten Regime die Verdichtung weitgehend abgeschlossen, und es tritt parallel zur Umordnung des gesamten Gefüges Kornwachstum ein. Die Gefügeauswertung in den Abbildungen 4.9



und 4.13 zeigt nach der Behandlung bei 700 °C eine Korngröße von etwa 0,34  $\mu\text{m}$ . Diese liegt damit etwa um den Faktor zehn höher als die Kristallitgröße aus der Röntgenreflexverbreiterung nach 1 h bei 500 °C. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Hynes, bei der die Ausgangskorngröße 26 nm beträgt und bis 700 °C auf 67 nm zunimmt [25], findet hier mit der Umordnung ein drastisches Wachstum innerhalb des 200 °C umfassenden Temperaturintervalls statt. Die Geschwindigkeit der Zunahme wird zurückgeführt auf die Existenz der dichten Volumenelemente, in denen der Abbau von Grenzflächenenergie durch Kornwachstum die Gesamtenergie erniedrigt [76, 77].

Abbildung 5.1 stellt die Schritte der Gefügeentwicklung in den ersten beiden Sinterregimen schematisch dar. Im unbehandelten Zustand besitzt das System eine hierarchische Ordnung, bei der die Nanokristallite dicht gepackt in Domänen vorliegen, aus denen wiederum die sphärischen Agglomerate aufgebaut sind. Während des ersten Regimes bis 500 °C findet Verdichtung ausschließlich auf der mikroskopischen Größenordnung innerhalb der Agglomerate statt. Aufgrund der konstanten Größe der Agglomerate bedingt die Verdichtung innerhalb der Domänen den Rückgang der Porendichte bei gleichzeitigem Wachstum der mittleren Porengröße. Zudem erfahren die Kristallite eine Änderung hin zu einer isometrischen Form und ursprünglich raue Oberflächen im Innern wie auch außen flachen ab.

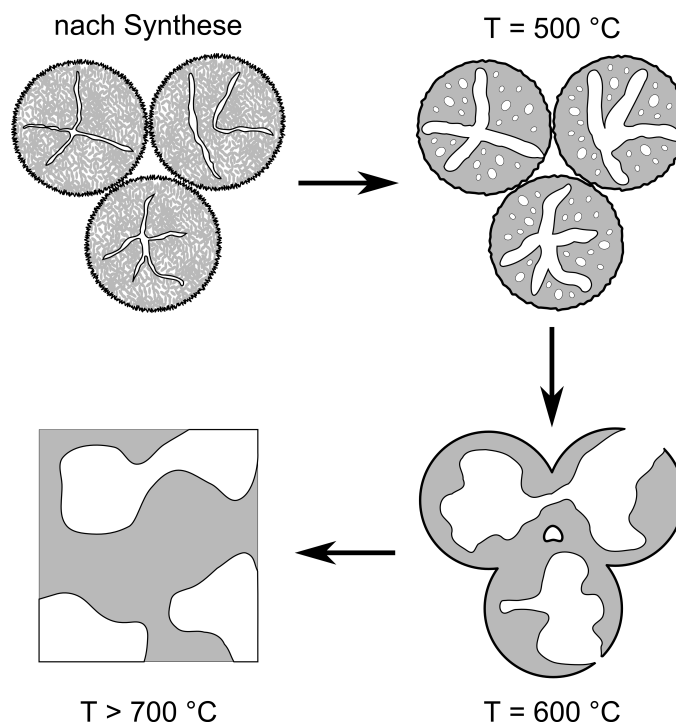


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Gefügeentwicklung der hierarchisch geordneten ZnO-Nanopartikel während des Sinterns.

Nachdem innerhalb der Domänen eine hohe Dichte erreicht ist, kommt es außerdem zu Kornwachstum. Die äußere Hülle der Agglomerate kann den Spannungen aufgrund der Verdichtung und des Porenwachstums im Innern nicht mehr standhalten und bricht vereinzelt auf. Gleichzeitig eröffnen sich neue Pfade für den Massentransport an den Kontakten der Agglomerate untereinander, so dass zwischen 600 °C und 700 °C die Sinterprozesse nicht mehr allein auf das Innere der Agglomerate beschränkt sind. Die neuen Kontakte führen zur Umordnung des Gefüges mit dem Verlust der hierarchischen Ordnung und damit zur Einstellung eines neuen Gleichgewichtszustandes. Das Sintern im dritten Regime ist bestimmt durch das Streben hin zu dem veränderten Gleichgewichtszustand und wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

### 5.1.3 Sintern des homogenisierten Gefüges

Im dritten Regime findet das Sintern des homogenisierten Gefüges im Temperaturbereich von 700 °C bis 900 °C statt. Es wird dabei eine maximale Dichte von 96 % TD bei einer Korngröße von 0,83 µm erreicht. Aufgrund der Homogenisierung und des Kornwachstums sind die Merkmale des Gefüges allein auf der makroskopischen Skala zu finden. Mit der Verdichtung, die auf die Umordnung des Gefüges folgt, ist das erste Sinterstadium auf der makroskopischen Skala bereits zum Ende des zweiten Regimes abgeschlossen. Der Formkörper besitzt mit der neuen, homogenisierten Gefügeordnung bei 700 °C eine Dichte von mehr als 70 % TD und wird als Ausgangspunkt für die Gefügeentwicklung im dritten Regime betrachtet. Die Prozesse der Verdichtung und des Kornwachstums sind demnach allein dem mittleren und dem finalen Sinterstadium zuzuordnen [20, 21].

Die Dichte nimmt mit steigender Temperatur ebenso zu wie die Korngröße. Die erreichte Enddichte von 96 % TD bei 900 °C ist in guter Übereinstimmung mit früheren Sinterstudien von Ewsuk et al. [43]. Im Unterschied zur vorliegenden Arbeit wurden bei Ewsuk trocken gepresste Pulver von nanokristallinem Zinkoxid mit einer Ausgangsgröße der Kristallite von 48 nm untersucht. Hynes et al. erreichten mit trocken gepressten Pulvern einer Ausgangsgröße von 25 nm bei einer Temperatur von 650 °C eine Dichte von mehr als 95 % TD [25]. Die Korngröße aus der Röntgenreflexverbreiterung nahm bei dieser Temperatur um den Faktor zwei zu, während bei 900 °C ein Kornwachstum um etwa den Faktor vier festgestellt wurde. Neben den nanokristallinen Körnern wurden durch mikroskopische Methoden auch sogenannte „Supergrains“ festgestellt, deren Ursprung agglomerierten Kristalliten zugewiesen wurde. Diese „Supergrains“ erreichten nach mikroskopischer Analyse von klassisch präparierten Querschnitten Größen von 100 nm bei 300 °C, 200 nm bei 500 °C bis



zu 1000 nm bei 900 °C. Damit ist die Größenentwicklung dieser „Supergrains“ vergleichbar mit den Domänen in der vorliegenden Arbeit, bei der nach Behandlung bei 900 °C die Korngröße mittels der Gefügeanalyse zu 0,85  $\mu$ m bestimmt wurde (siehe Abbildung 4.13 auf Seite 70). Mit den verwendeten Methoden der Ionenstrahlpräparation konnte die Porosität zwischen einzelnen Kristalliten in den Querschnittsaufnahmen in Abbildung 4.6 auf Seite 60 und 4.7 auf Seite 61 sichtbar gemacht werden. Während die „Supergrains“ aus Agglomeraten mit wenigen Kristalliten entstanden und mit zunehmender Temperatur wuchsen, liegen die Kristallite innerhalb der Domänen agglomeriert und homogen gepackt vor. Es ist anzunehmen, dass bei der klassischen Präparation von Querschnitten die feine Porosität auf nanometrischer Skala nur schwer abzubilden ist, so dass eine mikroskopische Bestimmung bei Hynes et al. die Natur der „Supergrains“ nicht ausreichend genau darstellen konnte.

Im ersten Regime wurde in Übereinstimmung mit Ausführungen von Chen et al. und Lange et al. festgestellt, dass die Packungsdichte durch Umordnung erhöht wird, bis es bei einer bestimmten Dichte und Temperatur zu Kornwachstum kommt [76, 77]. Wird eine Domäne allein betrachtet, so ist die Temperatur, bei der die Dichte groß genug ist und Kornwachstum eintritt, vergleichbar mit der Verdichtung der nanokristallinen Formkörper von Hynes bei 650 °C. Die Domänen werden praktisch in die sogenannten „Supergrains“ gewandelt. Die Korngröße wird vervielfacht, sobald eine ausreichend hohe Dichte erreicht ist. Nach damit einhergehender Umordnung des Gefüges, also der im Innern dichten Domänen im zweiten Regime sintert der Formkörper mit einem homogenen, submikrokristallinen Gefüge ohne besondere Merkmale der ursprünglichen Nanokristallite sowie der hierarchischen Ordnung. Das Sinterverhalten des hierarchisch geordneten, nanokristallinen Zinkoxids ist also grundsätzlich mit dem trocken gepresster Nanopartikel vergleichbar, bei denen das Auftreten von Dichtegradienten nicht vermieden werden kann.

Es wurde gezeigt, dass die Verdichtung eines Körpers mit der vorgestellten hierarchischen Ordnung möglich und vergleichbar mit dem Sintern trocken gepresster, nanokristalliner Formkörper ist. Inhomogenitäten und die großen Dichtegradienten des Ausgangspulvers werden durch Umordnungsprozesse während der ersten beiden Regime der Gefügeentwicklung aufgehoben, so dass ein homogenes Netzwerk submikrokristalliner Körner entsteht. Dieses homogenisierte Gefüge sintert nahezu vollständig dicht bei vergleichsweise geringen Temperaturen von 900 °C. Für das Sintern nanokristalliner Pulver wird geschlossen, dass die vollständige Verdichtung bei geringen Temperaturen unter Beibehaltung einer nanometrischen Korngröße nur möglich ist, wenn Inhomogenitäten und Dichtegradienten im Pulver sowie im Grünkörper vermieden werden können. Dazu ist entscheidend, dass sowohl eine homogene Packung als auch eine isometrische Kristallitform die homogene Verdichtung

begünstigen.

## 5.2 C16-ZnO

Neben dem Sinterverhalten von Zinkoxidnanopartikeln in hierarchisch strukturierten Agglomeraten wurden die Einflüsse von Temperaturbehandlungen für ein weiteres Materialsystem von Zinkoxid untersucht. Das Augenmerk lag auf der Untersuchung dünner Schichten, die aus stabilen Suspensionen von Nanopartikeln hergestellt wurden. Im Unterschied zum agglomerierten Material besitzt das nanopartikuläre C16-ZnO auf der Oberfläche eines jeden Kristallits eine Lage von adsorbierten Molekülen, die aus einer Hexadecylkette bestehen. Diese ist über ein Siliziumatom an die Zinkoxid-Oberfläche gebunden. Neben der Kontrolle über das Partikelwachstum während der nasschemischen Synthese erlaubt der unpolare Charakter des Moleküls eine Dispergierung in ebenfalls unpolaren organischen Lösungsmitteln bis zu Feststoffgehalten von 30 Gew. %.

In den anschließenden Abschnitten werden zunächst die Eigenschaften des Pulvers unter thermischer Behandlung hinsichtlich des Masseverlusts sowie der spezifischen Oberfläche behandelt. Zur Charakterisierung dünner Schichten auf steifen Substraten werden die Ergebnisse der Nanoindentation diskutiert. Durch eine Veränderung der elastischen Antwort auf einen mechanischen Eindruck sollen Rückschlüsse auf die Gefügeentwicklung während des Sinterns erhalten werden. Dabei kommen dem Einfluss der stabilisierenden Oberflächenschicht auf das thermische Verhalten und die mechanischen Eigenschaften sowie der Anwendbarkeit der eingesetzten Methode auf das gewählte Problem und Materialsystem eine besondere Bedeutung zu.

Das Ziel der Charakterisierung ist es, ein möglichst vollständiges Bild von der Gefügeentwicklung während der thermischen Behandlung zu erhalten. Zu Beginn der Temperaturbehandlung wird der Materialtransport über die Bildung und das Wachstum von Kontaktstellen zwischen Partikeln zunehmend ermöglicht. Die Entwicklung der Konnektivität soll mit Hilfe der Veränderung der mechanischen Eigenschaften der dünnen Schichten gezeigt werden.

### 5.2.1 Sinterverhalten des Pulvers

Eine Voraussetzung zum Verständnis des Sinterverhaltens ist die Kenntnis des Zersetzungsverhaltens der flüchtigen Bestandteile, die bei der Synthese der untersuchten Partikeln entstehen. Der Temperaturbereich, in dem die die Partikel umgebende Spezies thermisch zersetzt wird ist daher von Bedeutung, um einen direkten Kontakt

der Partikel untereinander und in der Folge den Massentransport über Grenzflächen hinweg zu ermöglichen.

Die grundlegenden Untersuchungen wurden zunächst an Pulverproben vorgenommen. Der Masseverlust des Ausgangspulvers ist mit 17 Gew.% groß im Vergleich zu 3 Gew.% bei Zinkoxid aus der mikrowellenunterstützten Synthese. Der Verlauf der Kurve in Abbildung 4.14 auf Seite 71 deutet auf einen einstufigen Zersetzungsprozess hin, bei dem der organische Anteil der stabilisierenden Spezies vollständig zersetzt wird. Der Masseverlust setzt bei etwa 230°C ein und ist zwischen 450°C und 500°C vollständig abgeschlossen.

Im Hinblick auf eine thermische Behandlung mit möglichst geringem thermischen Eintrag ist eine Mindesttemperatur von 500°C wenig zufriedenstellend. Das hier untersuchte Materialsystem stellt in dieser Hinsicht einen Kompromiss dar, der einerseits die sehr gute und einfache Dispergierbarkeit in organischen Lösungsmitteln berücksichtigt. Dadurch wird die Verarbeitung zu dünnen und homogenen Schichten mit einfachen Applikationsmethoden wie Aufschleudern oder auch mit Drucktechniken ermöglicht. Die Schichten können somit theoretisch eine hohe Homogenität erreichen, wenn die Dispersion keine Agglomerate enthält. Auf der anderen Seite bedeutet jede Stabilisierung durch auf der Oberfläche der Nanopartikel adsorbierte Spezies, dass diese für die Herstellung der Funktionalität zumindest soweit entfernt werden muss, dass es zum hinreichenden Kontakt der Partikel untereinander und damit zur Ausbildung eines festen Netzwerks kommt. Im Fall organischer Moleküle kann die Entfernung relativ einfach durch die thermische Zersetzung stattfinden. Die dazu benötigten Temperaturen bilden demnach die untere Grenze für eine Nachprozessierung zur Herstellung eines funktionalen und zudem mechanisch stabilen Netzwerks.

Der Gewichtsanteil des organischen Materials von 17 Gew.% entspricht einem Volumenanteil von etwa 60 %. Dazu wird angenommen, dass die Dichte der organischen Spezies gleich der Dichte von Hexadecyl (0,77 g/cm<sup>3</sup>) ist, und dass dichtes Zinkoxid (5,6 g/cm<sup>3</sup>) die zweite Spezies darstellt. Bezogen auf einen sphärischen Partikel mit einem Kern aus Zinkoxid und einer umgebenden Hülle aus der organischen Spezies bedeutet der Volumenanteil von 60 Vol.% eine Zunahme des Gesamtradius um den Faktor 1,37 bezogen auf den Radius des Zinkoxidkerns. Der Durchmesser der Zinkoxidnanopartikel gemäß der Herstellerangabe und der Messungen aus der Stickstoffadsorption nach Behandlung bei 500°C liegt bei etwa 10 nm. Auf dieser Grundlage besitzen die Partikel inklusive der organischen Hülle einen Durchmesser von etwa 13,7 nm.

Während der Zersetzung der organischen Spezies schrumpft also der Durchmesser eines einzelnen Partikels von 13,7 nm auf 10 nm. Für gepackte Partikel in einer

Schicht bedeutet die Schrumpfung, dass die Schichtdicke während der Behandlung bei 500 °C allein aufgrund des Volumenrückgangs durch das Ausbrennen der Organik reduziert wird. Die Anordnung der Partikel, die aufgrund der stabilen Dispersion als regelmäßig angesehen werden kann, kann dabei eine Änderung erfahren. Es können sich Unregelmäßigkeiten und Dichtegradienten ausbilden, die zu differentieller Verdichtung und/oder zu inhomogenem Kornwachstum führen können.

Bis zu Temperaturen von 700 °C weist die Morphologie der Schichten keine erkennbaren Inhomogenitäten auf, die mit den vorhandenen Mitteln der Rasterelektronenmikroskopie nachgewiesen werden konnten. Die Aufsicht auf die Schicht, beispielhaft gezeigt in Abbildung 4.20 a) auf Seite 79, lässt keine unregelmäßig gepackten Bereiche erkennen. Nach dem Sintern bei 1000 °C erscheinen dagegen poröse und dichte Bereiche (siehe in Abbildung 4.20 c) auf Seite 79). Die Ursachen für dieses Gefüge können allerdings aufgrund weiterer Prozesse wie der Phasenentwicklung und der Einflüsse durch das Substrat nicht allein auf Inhomogenitäten des Ausgangsgefüges zurückgeführt werden.

Für die weiteren Untersuchungen soll sichergestellt sein, dass Prozesse während der thermischen Behandlung ausschließlich durch die anorganische Phase bestimmt sind. Da die organischen Bestandteile laut den Ergebnissen der Thermogravimetrie bei 500 °C sicher vollständig oxidiert und entfernt sind, betrachten die weiteren Untersuchungen den Temperaturbereich oberhalb von 500 °C.

Das Verhalten der spezifischen Oberfläche  $S_m$  ist daher im Temperaturbereich oberhalb von 500 °C (siehe Abbildung 4.16) allein auf thermisch aktivierte Prozesse der anorganischen Phase beschränkt. Die Umrechnung der spezifischen Oberfläche des Pulvers in eine sphärische Partikelgröße nach einer einstündigen Temperaturbehandlung bei 500 °C zeigt, dass bis zu dieser Temperatur im losen Pulver praktisch kein Wachstum der Partikel festgestellt werden kann. Der ermittelte Wert von etwa 10 nm ist in guter Übereinstimmung mit den Angaben des Herstellers und den Erkenntnissen aus TEM-Aufnahmen von nicht getemperten Partikeln. Höhere Temperaturen führen zu einer kontinuierlichen Abnahme der spezifischen Oberfläche und in der Konsequenz zur Zunahme der Partikelgröße. Bis 800 °C ist die Zunahme annähernd linear, während zwischen 800 °C und 900 °C ein Sprung der Partikelgröße von etwa 40 nm auf ca. 130 nm auftritt. Das Wachstum der Partikel kann zunächst so interpretiert werden, dass es zu einem erhöhten thermisch aktivierten Materialtransport und dadurch zum Sintern und zum Partikelwachstum kommt. Das einfache Modell zur Bestimmung der Partikelgröße berücksichtigt allerdings nicht die reale Morphologie sowie die Umwandlung von Ober- in Grenzfläche während der Verdichtung. Es ist allgemein davon auszugehen, dass Materialtransport über Grenzflächen stattfindet, sobald der Rückgang der Oberfläche Partikelwachstum indiziert. Eine

Voraussetzung dafür ist der direkte Kontakt von Partikeln untereinander. Demnach fördert eine zunehmend große Querschnittsfläche den Materialtransport, damit die Verdichtung sowie das Wachstum von Körnern. Diese elementaren Prozesse des Sinterns führen jedoch zu Morphologien, die mit zunehmender Temperatur immer stärker abweichen von der modellhaften Annahme der isolierten und sphärischen Partikel. Die möglichen Transportpfade für das Material können zudem über die feste oder eine flüssige Phase realisiert werden, was wiederum die Morphologie der Partikelpackung beeinflusst. Der Transport über die Gasphase wird bei den hier vorliegenden Temperaturen von unter 900 °C als vernachlässigbar betrachtet.

Auch wenn die Annahme zugrunde gelegt wird, dass bei höheren Temperaturen vermehrt Abweichungen von der sphärischen Morphologie auftreten, so weist der Rückgang der spezifischen Oberfläche mit zunehmender Temperatur auf Sintervorgänge hin, die bis 800 °C stetig und überproportional zunehmen. Die Ursache für den sprunghaften Anstieg muss im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Phasenanalyse in Abschnitt 5.2.3 betrachtet werden und wird ebenfalls diskutiert.

### 5.2.2 Mechanische Eigenschaften dünner Schichten

Die Konnektivität einer porösen Partikelpackung steht im Zusammenhang mit vielen für die Anwendung relevanten Eigenschaften. Olorunyolemi et al. zeigten, dass die thermische Leitfähigkeit bei Temperaturen zunimmt, die geringer sind als solche, die mit dem Beginn der Verdichtung üblicherweise dem Anfangsstadium des Sinterns zugeordnet werden [41]. Die Entwicklung der Kontakte zwischen Partikeln zu Beginn des Sinterns, ebenso wie die Verdichtung im Anschluss an das Wachstum der Kontaktflächen haben einen entscheidenden Einfluss auf diejenigen Eigenschaften, die von der Konnektivität des porösen Körpers abhängen.

Für die Untersuchung des Sinterverhaltens in einer dünnen Schicht wurde die Nanoindentation gewählt. Es war das Ziel, den Elastizitätsmodul als Maß für die Konnektivität der dünnen Schicht in verschiedenen Zuständen der Gefügeentwicklung heranzuziehen. Die Abhängigkeit des E-Moduls von der Dichte speziell für Zinkoxid wurde in früheren Arbeiten behandelt und diskutiert. Eine Zunahme des Widerstands gegen die elastische Verformung wurde dabei meist im direkten Bezug zur Zunahme der Dichte während des Sinterns gesehen. Green beschrieb zudem, dass das elastische Verhalten zudem sensibel auf Änderungen der Kontaktfläche zwischen Partikeln reagieren und so bereits im Anfangsstadium des Sinterns, wenn kaum Verdichtung stattfindet, als geeignetes und wichtiges Mittel zur Untersuchung von Sintervorgängen in teilgesinterten Körpern geeignet sind [32, 83].

Zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls sind verschiedene Methoden etabliert. Martin und Rosen betrachteten den Einfluss des Sinterns auf die longitudinale Ausbreitungsgeschwindigkeit von Ultraschall im Zusammenhang mit der spezifischen Oberfläche in Pulverpresslingen von Zinkoxid [55]. Die Schallausbreitung in einem Körper wird neben den Materialeigenschaften bestimmt durch die Dichte der Querschnittsflächen bezogen auf eine Volumeneinheit. Diese wiederum wird während des Sinterns zunächst beeinflusst durch die Dichte des Materials selbst. Ausgehend von einer Packung von Partikeln, wie sie im Grünzustand vorliegt, konnte in der Arbeit ein linearer Zusammenhang zwischen der spezifischen Oberfläche und der Schallausbreitungsgeschwindigkeit gezeigt werden. Es wurde festgestellt, dass die spezifische Oberfläche im Anfangsstadium des Sinterns aufgrund von Halsbildung und -wachstum zunimmt, ohne dass es zu einer signifikanten Zunahme der Dichte kommt. Diese Beobachtungen sind in Übereinstimmung mit den Gefügeuntersuchungen an dem agglomerierten  $\mu$ -ZnO Material in der vorliegenden Arbeit sowie mit früheren Untersuchungen von Whittlemore et al. [53]. Auch in ihrer Arbeit wurde gezeigt, dass sich die spezifische Oberfläche für zunehmende Sintertemperaturen linear mit dem elastischen Verhalten entwickelt, das durch die Schallausbreitungsgeschwindigkeit charakterisiert ist.

Kraft fasste weitere Möglichkeiten zusammen, mit denen die mechanischen Eigenschaften dünner Proben untersucht werden können [84]. Für die elastischen Eigenschaften dünner Filme wurde zum einen die Messung der Resonanzfrequenz vorgeschlagen, die ein vergleichsweise großes Probenvolumen betrachtet und daher höhere Anforderungen an die Homogenität stellt. Zudem verlangt diese Methode definierte und exakte Probengeometrien, die einer aufwändigen Präparation bedürfen. Die kontaktlose, lasergestützte Erzeugung und Messung akustischer Oberflächenwellen ermöglicht ebenso die Messung der elastischen Eigenschaften dünner Schichten, sowie deren Dicke und Dichte [85]. Die Nanoindentation ist im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Methoden einfacher zugänglich, stellt weniger strenge Bedingungen an die Probe und erlaubt die Messung kleiner Probenvolumina (siehe auch Kapitel 3.10).

Untersuchungen an Schichten von Zinkoxid mit der Eindruckmethode wurden unter anderem von Fang et al. durchgeführt [86,87]. Die Schichtdicke betrug dabei mehr als 1  $\mu\text{m}$  und die Filme wurden durch Kathodenzerstäubung auf das Substrat gebracht. Mit Variation der Parameter bei der Schichtablagerung wurden unterschiedliche Gefüge mit einer hohen Ordnung erzeugt, bei denen die Kristallite mit der {002}-Orientierung senkrecht zum Substrat angeordnet vorlagen. Die resultierenden E-Moduln wurden bestimmt im Bereich zwischen 61 GPa und 125 GPa.

Im Gegensatz zu den meisten Untersuchungen an Zinkoxiddünnschichten aus Va-



kuumprozessen wurden in der vorliegenden Arbeit Nanopartikel nasschemisch synthetisiert, in Lösungsmittel redispergiert und aus der stabilen Suspension auf das Substrat gebracht. Die Schichten wurden nach Temperaturbehandlungen oberhalb von 500 °C untersucht, bei denen nach den Ergebnissen der Thermogravimetrie alle organischen Anteile vollständig zersetzt sind. Die besondere Herausforderung bei der Bestimmung der elastischen Eigenschaften mittels der Eindruckmethode bestand darin, den mechanischen Einfluss des Substrats vom Verhalten der Schicht zu trennen, so dass Informationen zum E-Modul der Schicht allein erhalten werden. Dazu wurde ein Ansatz gewählt, bei dem die experimentellen Daten mit zwei unterschiedlichen Modellen angepasst wurden. Die Ergebnisse der Anpassungen, die in Abbildung 4.23 auf Seite 83 dargestellt sind, zeigen, dass die Ausgleichsgeraden den Trend der Datenpunkte vor allem für die Gao-Funktion nur unzureichend abbilden können. Im Vergleich dazu ist eine höhere Übereinstimmung zwischen Datenpunkten und Ausgleichsgeraden für die Exponentialfunktion zu notieren. Diese Tatsache ist zunächst mit der Natur der Anpassungsfunktionen zu rechtfertigen. Die Gao-Funktion bietet lediglich die Steigung der Ausgleichsgeraden als freien Parameter, aus der der E-Modul der Schicht berechnet wird. Dagegen bestehen für die Ausgleichsgerade nach der Exponentialfunktion mit der Steigung sowie dem Achsenabschnitt zwei freie Parameter. Der Elastizitätsmodul wird hier anhand des Achsenabschnitts bestimmt. Die Steigung der Ausgleichsgerade ist bei dieser Funktion frei und ohne physikalische Bedeutung, wodurch der durch die Datenpunkte vorgegebene Trend mit besserer Übereinstimmung abgebildet werden kann.

Die erhaltenen E-Moduln ergeben zunächst konsequent Werte, die geringer liegen als es für dichtes Zinkoxid zu erwarten ist. Dieses Verhalten kann durch die Porosität der Schicht begründet sein, durch die der mittlere E-Modul der Schicht im Vergleich zu dichtem Zinkoxid herabgesetzt wird. Verlässliche Angaben zur Dichte der Schicht können allerdings mangels geeigneter Analysemethoden nicht getroffen werden.

Werden die E-Moduln für das isochrone Sintern betrachtet, so fällt auf, dass kein Trend zur Zunahme des elastischen Widerstands mit höherer Sintertemperatur erkennbar ist (siehe Abbildung 4.24 auf Seite 84). Es widerspricht der Erwartung, dass der E-Modul gemäß den Beschreibungen von Green [32, 83] und Martin [55] mit zunehmender Temperatur und damit zunehmender Dichte größer wird und sich dem Wert des reinen, dichten Zinkoxids annähert. Stattdessen beschreibt die Exponentialfunktion einen Rückgang des E-Moduls bis 600 °C, während im Gegensatz dazu die Werte nach der Gao-Funktion zeigen, dass der E-Modul bis 500 °C zunimmt, um im Anschluss bis 700 °C abzunehmen. Wiederum anders verhalten sich die Messwerte aus dem Experiment. Sie weisen keinen erkennbaren Trend auf und bleiben konstant um etwa 40 GPa.

Die Ergebnisse für das isotherme und isochrone Sintern zeigen übereinstimmend, dass die Exponentialfunktion die Messwerte unterschätzt, während nach der Gao-Funktion höhere als die Messwerte ausgegeben werden. Ein Trend ist wiederum nur aus den Daten der Exponentialfunktion erkennbar, während die Gao-Funktion weitgehend den Verlauf der Messwerte verschoben zu höheren E-Moduln abbildet. Demnach nimmt der E-Modul mit zunehmender Sinterdauer zu.

Das Niveau aller erhaltenen Werte liegt unterhalb des zu erwartenden Literaturwerts für den relativen E-Modul von Zinkoxid von 98,3 GPa. Die Porosität und deren Volumenanteil konnten nicht bestimmt werden. Der Einfluss auf die Messwerte kann daher nicht diskutiert werden. Die experimentellen Werte liegen nahe des empfohlenen Gültigkeitsbereichs und zeigen keinen eindeutigen Trend einer Veränderung des E-Moduls mit der Sintertemperatur oder -dauer. Aus den widersprüchlichen Ergebnissen mit Zu- und Abnahmen des E-Moduls mit stetig zunehmender Sintertemperatur und -dauer kann mittels der Gao-Funktion keine aussagekräftige Extraktion des E-Moduls der Schicht erfolgen. Die mit der Exponentialfunktion erhaltenen Werte sind für das isochrone Sintern ebenso widersprüchlich und können nicht zur hinreichenden Beschreibung der Schichteigenschaften betrachtet werden. Lediglich beim isothermen Sintern liefert die Exponentialfunktion Anzeichen einen Trend zur erwarteten Zunahme des E-Moduls mit der Sinterdauer.

Um zu klären, welchen Einfluss die Beschaffenheit der Schicht, abgesehen von der morphologischen Homogenität und der Rauigkeit haben kann, wird im Folgenden die Zusammensetzung anhand der Auswertung der Hochtemperaturrentgenmessung diskutiert.

### 5.2.3 Phasenanalyse

Die Auswertung der Hochtemperaturrentgendiffraktion zeigt das Auftreten der Reflexe für das Zinksilikat Willemite ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ) ab Temperaturen von 950 °C. Messungen an Pulverproben und an Schichten zeigen, dass die Phasen Zinkoxid und Willemite aus dem Ausgangspulver entstammen und nicht durch äußere Einflüsse bedingt sind.

Grundsätzlich kann damit belegt werden, dass das Silizium, welches während der Synthese in Form des Moleküls Hexadecylsilan auf der Oberfläche der Zinkoxidnanopartikel adsorbiert, im Gegensatz zum organischen Teil während der thermischen Behandlung nicht entfernt wird. Die Temperatur, bei der das Willemite gebildet wird, in welcher Form es bis dahin vorliegt und welchen Einfluss es auf das Sinterverhalten der Partikel und der Schichten sowie auf die mechanischen Eigenschaften nimmt, sind Gegenstände der nachfolgenden Diskussion.



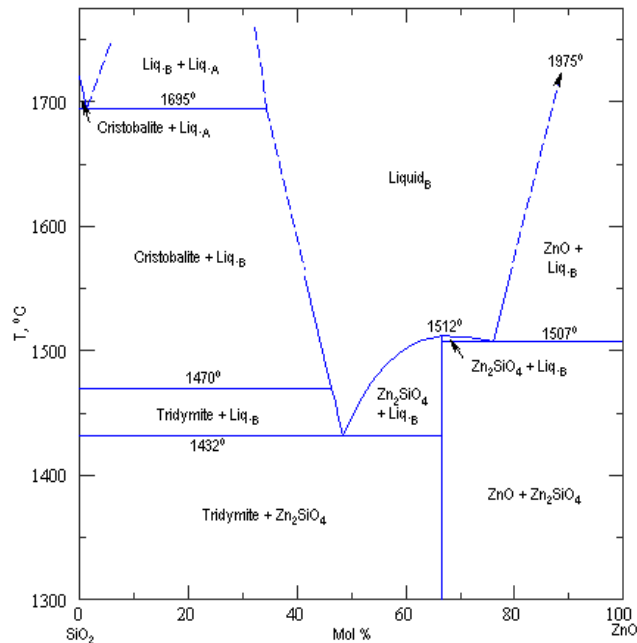


Abbildung 5.2: Phasendiagramm von ZnO und SiO<sub>2</sub>. Der relevante Temperaturbereich unterhalb von 1000 °C ist nicht mehr abgebildet, aber es wird deutlich, dass Mischphasen von ZnO und SiO<sub>2</sub> („Trydymite“) mit Willemite Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> vorliegen [88].

Das Phasendiagramm für Zinkoxid und Siliziumdioxid in Abbildung 5.2 lässt erkennen, dass für jedes Mischungsverhältnis das Willemite zusammen mit entweder Zinkoxid oder Siliziumdioxid auftritt. Aufgrund des Fehlens des Temperaturbereichs unterhalb von 1300 °C kann aus dem Phasendiagramm keine Information zur Bildung der Phase und der möglichen Modifikation des Siliziumdioxids bei geringeren Temperaturen getroffen werden.

Anhand der Ergebnisse der Hochtemperaturrentgenanalyse kann der Temperaturbereich des Auftretens der Willemitephase auf 950 °C bis 1000 °C eingegrenzt werden. Eine Bildung des Silikats bei geringeren Temperaturen ist mit der Röntgenbeugung nicht sicher zu bestimmen. Da für die Reflexion von Röntgenstrahlung mit ausreichender Intensität ein gewisses Materialvolumen benötigt wird, kann es möglich sein, dass die Phase schon bei geringeren Temperaturen als den beobachteten 950 °C auftritt. Aus der Literatur ist die Bildung der Zinksilikatphase für ZnO-Nanopartikel in SiO<sub>2</sub>-Matrix ebenfalls durch Röntgenanalyse für  $T > 800$  °C [89] und  $T > 750$  °C [90] beobachtet worden. Tani et al. konnten nachweisen, dass Zinkoxidnanopartikel einer Größe von 1-3 nm in einer Matrix aus amorphem SiO<sub>2</sub> bis zu einer Temperatur von 600 °C stabil sind und nicht als Reflexe im Röntgendiffrak-

togramm auftreten [91]. Reflexe des Willemits traten dann bei Temperaturen von 800 °C zuerst auf, eine reine Willemitphase stellte sich bei 900 °C ein. Die Temperatur für die Phasenbildung von 950 °C ist demnach plausibel, wenn der im Vergleich zu den Literaturstellen größere Kristallitdurchmesser des Zinkoxids sowie die unbekannte Verteilung und Modifikation des Siliziums berücksichtigt werden. Dennoch ist nicht auszuschließen, dass die Entstehung schon bei geringen Temperaturen in einem geringen Volumen geschieht, so dass keine hinreichend hohe Intensität der Röntgenreflexe erreicht wird. Die Bildung von Willemit in einem Volumenanteil, der für die Röntgenreflexion relevant ist, wird zudem durch den Anteil des Siliziums bzw. Siliziumdioxids bestimmt. Für das verwendete Material ist dieser Anteil unbekannt. Aufschluss über den Siliziumanteil könnte der Einsatz analytischer Methoden wie Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) liefern.

Über die Modifikation, in der das Silizium an der Oberfläche gebunden ist, kann spekulativ eine Form des Hydroxids oder Oxids angenommen werden. Nach dem Abgang der Organik, der bei 500 °C abgeschlossen ist, ist wahrscheinlich, dass das Silizium an Wasserstoff und / oder Sauerstoff entweder von der Oberfläche des Zinkoxids oder aus der Umgebung bindet. Ein Ausbleiben von Reflexen einer Siliziumdioxidphase deutet darauf hin, dass die Phase vor der Bildung des Willemit in amorphem Zustand auf der Oberfläche der Zinkoxidnanopartikel vorliegt. Gegebenfalls könnte allerdings der Anteil des Siliziumoxids so gering sein, dass nicht genügend Volumen für hinreichend große Reflexintensitäten zur Verfügung steht.

Nicht viele Untersuchungen sind bekannt, die den Einfluss von Silizium oder seiner Oxide auf das Sinterverhalten von Zinkoxid behandeln. Canikoğlu untersuchte die Zugabe von SiO<sub>2</sub> zu ZnO mit dem Ergebnis, dass bereits 1 Gew.% SiO<sub>2</sub> das Kornwachstum einschränkt [92]. Bei Zugaben von mehr als 2 Gew.% SiO<sub>2</sub> wird die Aktivierungsenergie für das Kornwachstum auf über 900 kJ/mol erhöht und das Kornwachstum praktisch vollständig unterdrückt. Zudem wurde festgestellt, dass SiO<sub>2</sub> die Verdichtung zu Beginn des Sinterns behindert. Die Einflüsse auf die Verdichtung von Systemen, die eine Kern-Hülle-Konfiguration von Zinkoxid und Siliziumdioxid aufweisen, konnte bisher in keiner Arbeit gefunden werden. Denkbar wäre, dass das Siliziumdioxid als Diffusionssperre für den Transport von Zink agiert und somit nicht nur Kornwachstum, sondern ebenso die Verdichtung hemmt, bevor es zur Bildung der Phase Willemit kommt.

Die unbekannte Phase, in der das Silizium gebunden ist und die daraus resultierende Unsicherheit beim Einfluss auf die Verdichtung und das Kornwachstum erlauben keine stichhaltige Aussage über das mechanische Verhalten des vorliegenden Materialsystems. Die unzureichende Kenntnis des Gefüges, ob und in welcher Form Porosität vorliegt, hat außerdem einen entscheidenden Einfluss auf die me-

chanischen Eigenschaften.

Das niedrige Niveau der reduzierten E-Moduln aus den Messungen der Nanoindentation sowie aus den zugehörigen Anpassungen mittels der Modelle kann mit dem Auftreten einer Fremdphase zusammenhängen. Da auch bei hohen Temperaturen von 1200 °C immer noch sowohl Zinkoxid als auch Willemite in unbekannter Morphologie und Verteilung vorliegen, kann nur eine Annahme hinsichtlich des elastischen Verhaltens der Schicht getroffen werden. Der Elastizitätsmodul von Willemite beträgt 37,5 GPa [93]. Wird der Poissonkoeffizient zu  $\mu = 0,3$  angenommen (Literaturangaben dazu fehlen), so ergibt sich der reduzierte E-Modul dieser Phase allein zu 33,8 GPa. Im Vergleich zum Wert für Zinkoxid (98,3 GPa) liegt der Wert für Willemite sehr nahe an den Ergebnissen der Nanoindentation. Es kann daher spekuliert werden, dass eine Hülle der Siliziumverbindung um einen Kern aus Zinkoxid eine wahrscheinliche Konfiguration für die beiden Phasen darstellt. Die elastischen Eigenschaften der Partikelpackung in der Schicht würden entsprechend von dem Material der Hülle mitbestimmt. Hinzu kommen weitere Faktoren wie das Gefüge und die Dichte der Schicht, die experimentell nicht zugänglich waren. Obwohl in der vorliegenden Arbeit die Röntgenmessungen nahelegen, dass Willemite bei Temperaturen oberhalb von 950 °C entsteht, so bewirken diese Verbindung oder unbekannte Siliziumverbindungen auf den Partikeloberflächen die Konstanz der elastischen Eigenschaften, die mittels der Nanoindentation ermittelt wurden.



# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde das Sinterverhalten von nanopartikulärem Zinkoxid an zwei unterschiedlichen Materialsystemen untersucht.

Es wurden die Gefügeentwicklung für ein agglomeriertes Materialsystem mit hierarchischer Ordnung dargestellt und die Vorgänge während der Verdichtung vom Ausgangszustand bis zum vollständigen verdichteten Gefüge präsentiert. Die Präparation mit der Methode des Ionenstrahlpolierens ermöglichte die mikroskopische Untersuchung von Querschnitten ohne mechanische Beeinträchtigung der oberflächennahen Bereiche. Dadurch wurde die hierarchische Ordnung der Nanopartikel in Domänen und sphärischen Agglomeraten erkennbar und die Entwicklung des Gefüges mit der Temperatur auf der mikroskopischen Skala der Kristallite und der makroskopischen Größenordnung des Formkörpers nachvollzogen. Drei aufeinander folgende Regime der Gefügeentwicklung wurden identifiziert, in denen Veränderungen auf unterschiedlichen Größenordnungen und das gleichzeitige Auftreten unterschiedlicher Sinterstadien stattfinden.

Zu Beginn findet die Verdichtung nur auf der nanoskopischen Skala innerhalb der Agglomerate statt und ist getrieben von der Umordnung der Nanokristallite hin zu einer dichten Packung. Die Formänderung der Kristallite hin zu einem isometrischen Aspektverhältnis ohne erkennbare Größenzunahme wirkt begünstigend auf eine dichtere Packung innerhalb der Domänen. Kleine Poren mit einer unterkritischen Koordination innerhalb der Domänen schrumpfen. In großen Poren findet die Akkumulation des Porenvolumens statt. Sie unterliegen zunächst einem Wachstum in Folge der Größenkonstanz der Agglomerate, die zudem keine Wechselwirkung mit umgebenden Agglomeraten aufweisen. Das Agglomerat wird daher als isoliertes System betrachtet, auf das die Prozesse im ersten Regime der Gefügeentwicklung beschränkt sind.

Mit dem Erreichen einer ausreichend hohen Dichte innerhalb der Agglomerate sowie ausreichend hohen Sintertemperaturen kommt es zum Wachstum der Kristallite. Die Beschränkung auf das System Agglomerat bedingt mit fortschreitendem

Sintern Spannungen in Bereichen mit hoher Dichte und geringem Querschnitt, die vorwiegend am Rand der Agglomerate auftreten. Werden die Spannungen so groß, dass es zum Aufbrechen der Hülle kommt, so findet der Übergang des Systems für die Gefügeentwicklung vom Agglomerat auf den gesamten Formkörper statt. Durch die Veränderung der Morphologie des gesamten Gefüges bilden sich neue Kontaktstellen in Form von Sinterhälsen zwischen den Agglomeraten. Das veränderte System bedingt eine neue Gleichgewichtssituation. Während auf der nanoskopischen Ebene das finale Sinterstadium auftritt, markieren parallel dazu die Ausbildung von Verbindungen der Agglomerate und die beginnende Verdichtung auf makroskopischer Größenordnung das erste Sinterstadium. Die neuen Kontakte ermöglichen mit neuen Pfaden für den Materialtransport weitere Umordnungsprozesse, bei denen es zu Translation und Rotation der ursprünglichen Domänen kommt. Das Resultat ist ein Netzwerk von Material, das homogen von Porosität durchsetzt ist. Dieses homogenisierte Gefüge sintert in der Folge vergleichbar mit einem klassischen submikrokristallinen Gefüge ohne besondere Auffälligkeiten bis zur praktisch vollständigen Verdichtung.

Beim Sintern agglomerierter Nanopartikel kommt es aufgrund von Dichtegradienten zu Prozessen auf nanoskopischer Skala, ohne dass makroskopische Dichteänderungen erkennbar sind. Die dazu benötigten Temperaturen sind aufgrund der erhöhten Sinteraktivität nanoskaliger Pulver geringer als bei mikrokristallinen Materialien. Das Auftreten einer Umordnung sowie die Formänderung der Kristallite ohne Wachstum deutet auf Oberflächendiffusionprozesse hin. Sind ausreichend hohe Dichten und Temperaturen erreicht, so treten Korngrenzdiffusion und damit weitere Verdichtung sowie Kornwachstum ein.

Mittels der Nanoindentation wurde der E-Modul als Methode zur indirekten Analyse der Gefügeentwicklung untersucht. Die Ergebnisse zeigen keinen eindeutigen Trend für das Verhalten des E-Moduls in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur oder -dauer. Als Ursache wird die Beeinflussung sowohl des Sinterverhaltens wie auch der mechanischen Eigenschaften durch das Element Silizium gesehen. Während die organischen Bestandteile der Stabilisierung, die während der Synthese auf der Oberfläche der Nanopartikel adsorbiert wurden, und die eine Redispergierung in unpolaren organischen Lösungsmitteln ermöglichten, vollständig thermisch zersetzt und damit entfernt wurden, verblieb das Silizium in zunächst unbekannter Modifikation auf der Oberfläche. Bei Temperaturen oberhalb 950°C konnte durch Röntgendiffraktion die Phase Willemit identifiziert werden. Die ermittelten Werte für den reduzierten E-Modul der Schicht weisen auf eine Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften der Schicht durch die Siliziumverbindungen hin. Rückschlüsse auf die Abhängigkeit der elastischen Eigenschaften von der Auslagerungstemperatur

und damit auf die Entwicklung des Gefüges der Schicht konnten mit dem gegebenen Materialsystem nicht gezogen werden.

Das Verfahren der Nanoindentation ist grundsätzlich geeignet, die mechanischen Eigenschaften dünner Schichten zu bestimmen. Erkenntnisse zu Veränderungen im Gefüge der Schicht verlangen dazu eine gute Kenntnis über den Aufbau sowie über das zu untersuchende Materialsystem. Es ist zu empfehlen, grundlegende Untersuchungen an reinen und einfachen Materialsystemen zu unternehmen und die Ergebnisse mittels weiterer Methoden wie der Schallausbreitung von Oberflächenwellen oder hochaufgelösten Gefügebildungen von Querschnitten dünner Schichten zu verifizieren.

Um den Vorteil der geringeren thermischen Aktivierung des Sinterns für nanoskalige Pulver nutzen zu können, müssen eine homogene Packung und eine möglichst isometrische Form der Kristallite gewährleistet sein. Dichtegradienten bewirken Umordnungsprozesse und sollten daher vermieden werden. So kann eine bis auf nanoskopische Skala homogene Verdichtung bei geringen Temperaturen ermöglicht werden. Bei der Verarbeitung nanopartikulärer Materialien ist die Vermeidung von Agglomeraten ein wichtiger Aspekt. Eine Möglichkeit zur Herstellung homogener, nanopartikulärer Körper ist der Weg über stabilisierte Suspensionen, in denen die Wechselwirkung der Partikel untereinander durch sterische und/oder elektrische Abschirmung verhindert wird. Dabei ist vor allem im Hinblick auf die Anwendung in elektronischen Bauteilen ist das Sinterverhalten solcher Materialsysteme in dünnen Schichten interessant.

Aufgrund seiner besonderen physikalischen und elektronischen Eigenschaften ist Zinkoxid ein viel untersuchtes und viel versprechendes Material, das seine Eignung für verschiedene Anwendungen im Bereich der Varistoren, Sensoren und Transistoren bereits unter Beweis stellt. Mit Blick auf die Zukunft bietet die Verarbeitung nanopartikulärer Systeme von Zinkoxid zu elektronischen Bauteilen ein großes Potential für die Herstellung kostengünstiger elektronischer Bauteile in großen Stückzahlen. Zur Marktreife sind jedoch einige Probleme auf verschiedenen Ebenen zu bewältigen. Auszugsweise muss auf der chemischen Seite ein Verfahren gefunden werden, dass die Synthese hinreichend kleiner Partikel ermöglicht, die sich zudem leicht und stabil in möglichst unbedenklichen Lösungsmitteln dispergieren lassen. Zur kostengünstigen Herstellung von Bauteilen in großen Stückzahlen eignet sich die Anwendung der Drucktechnologie, mit der das Materialsystem kompatibel sein muss. Der Schritt zur Einstellung der elektronischen Funktionalität sollte zeitlich, energetisch und vom Produktionsablauf her einen möglichst geringen Aufwand erfordern. Bei thermischen Prozessen ist neben der Wirtschaftlichkeit ebenso der Einsatz flexibler Substrate von besonderem Interesse für die massenhafte Anwendung

druckbarer Elektronik.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass geringe Temperaturen von weniger als 400 °C ausreichend sind, um Prozesse in Gefügen von nanopartikulären Systemen in Gang zu setzen, die potentiell positive Einflüsse auf die elektrischen Eigenschaften haben. Weitere Untersuchungen speziell zu elektrischen und elektronischen Eigenschaften nanopartikulärer Schichten aus Zinkoxid können helfen, die positiven Ansätze für die Anwendung in der druckbaren Elektronik weiter zu verfolgen.



# Literaturverzeichnis

- [1] Berber, M., Bulto, V., Kliss, R. und Hahn, H. *Transparent Nanocrystalline ZnO Films Prepared by Spin Coating*. Scripta Materialia, **53**(5), (2005), 547–551.
- [2] Bubel, S. *Feldeffekttransistoren aus nanopartikulärem Zinkoxid*. Doktorarbeit, Fachbereich Material- und Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt, Fachgebiet Nanomaterialien, 2009.
- [3] Fortunato, E., Goncalves, A., Pimentel, A., Barquinha, P., Goncalves, G., Pereira, L., Ferreira, I. und Martins, R. *Zinc Oxide, a Multifunctional Material: From Material to Device Applications*. Applied Physics A - Materials Science & Processing, **96**(1), (2009), 197–205.
- [4] Özgür, U., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Dogan, S., Avrutin, V., Cho, S. J. und Morkoc, H. *A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices*. Journal of Applied Physics, **98**(4), (2005), 041301.
- [5] Ellmer, K., Klein, A. und Rech, B. *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*. Springer, Berlin, 2008.
- [6] Hartnagel, H. L., Dawar, A. L., Jain, A. K. und Jagadish, C. *Semiconducting Transparent Thin Films*. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1995.
- [7] Meyers, S. T., Anderson, J. T., Hung, C. M., Thompson, J., Wager, J. F. und Keszler, D. A. *Aqueous Inorganic Inks for Low-Temperature Fabrication of ZnO TFTs*. Journal of the American Chemical Society, **130**(51), (2008), 17603–17609.
- [8] Schneider, J. J., Hoffmann, R. C., Engstler, J., Soffke, O., Jaegermann, W., Issanin, A. und Klyszcz, A. *A Printed and Flexible Field-Effect Transistor Device with Nanoscale Zinc Oxide as Active Semiconductor Material*. Advanced Materials, **20**(18), (2008), 3383–3387.
- [9] Xu, J., Pan, Q., Shun, Y. und Tian, Z. *Grain Size Control and Gas Sensing Properties of ZnO Gas Sensor*. Sensors and Actuators B: Chemical, **66**(1-3), (2000), 277–279.
- [10] Zhang, W. D., Zhang, W. H. und Ma, X. Y. *Tunable ZnO Nanostructures for Ethanol Sensing*. Journal of Materials Science, **44**(17), (2009), 4677–4682.
- [11] Rout, C. S., Hari Krishna, S., Vivekchand, S., Govindaraj, A. und Rao, C. *Hydrogen and Ethanol Sensors Based on ZnO Nanorods, Nanowires and Nanotubes*. Chemical Physics Letters, **418**(4-6), (2006), 586–590.
- [12] Clarke, D. R. *Varistor Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, **82**(3), (1999), 485–502.
- [13] Minne, S. C., Manalis, S. R. und Quate, C. F. *Parallel Atomic Force Microscopy Using Cantilevers with Integrated Piezoresistive Sensors and Integrated Piezoelectric Actuators*. Applied Physics Letters, **67**(26), (1995), 3918–3920.
- [14] Wang, Z. L. *Zinc Oxide Nanostructures: Growth, Properties and Applications*. Journal of Physics - Condensed Matter, **16**(25), (2004), R829–R858.

- [15] Klingshirn, C. *ZnO: From Basics Towards Applications*. Physica Status Solidi B - Basic Solid State Physics, **244**(9), (2007), 3027–3073.
- [16] Look, D. C., Reynolds, D. C., Sizelove, J. R., Jones, R. L., Litton, C. W., Cantwell, G. und Harsch, W. C. *Electrical Properties of Bulk ZnO*. Solid State Communications, **105**(6), (1998), 399–401.
- [17] Aimable, A., Buscaglia, M. T., Buscaglia, V. und Bowen, P. *Polymer-assisted Precipitation of ZnO Nanoparticles with Narrow Particle Size Distribution*. Journal of the European Ceramic Society, **30**(2), (2010), 591–598.
- [18] Schmidt-Mende, L. und MacManus-Driscoll, J. *ZnO - Nanostructures, Defects and Devices*. Materials Today, **10**, (2007), 40–48.
- [19] Wager, J., Keszler, D. und Presley, R. *Transparent Electronics*. Springer, Berlin, 2008.
- [20] Rahaman, M. N. *Ceramic Processing and Sintering*. Marcel Dekker, Inc., New York, 2. Auflage, 2003.
- [21] Kang, S.-J. L. *Sintering Densification, Grain Growth, and Microstructure*. Elsevier Butterworth Heinemann, Amsterdam, 2005.
- [22] Coble, R. L. *Sintering Crystalline Solids. 1. Intermediate and Final State Diffusion Models*. Journal of Applied Physics, **32**(5), (1961), 787–792.
- [23] Rödel, J. und Glaeser, A. M. *Pore Drag and Pore-Boundary Separation in Alumina*. Journal of the American Ceramic Society, **73**(11), (1990), 3302–3312.
- [24] Herring, C. *Effect of Change of Scale on Sintering Phenomena*. Journal of Applied Physics, **21**(4), (1950), 301–303.
- [25] Hynes, A. P., Doremus, R. H. und Siegel, R. W. *Sintering and Characterization of Nanophase Zinc Oxide*. Journal of the American Ceramic Society, **85**(8), (2002), 1979–1987.
- [26] Kanters, J., Eisele, U. und Rödel, J. *Effect of Initial Grain Size on Sintering Trajectories*. Acta Materialia, **48**(6), (2000), 1239–1246.
- [27] Scherer, G. W. und Garino, T. *Viscous Sintering On A Rigid Substrate*. Journal of the American Ceramic Society, **68**(4), (1985), 216–220.
- [28] Bordia, R. K. und Scherer, G. W. *On Constrained Sintering: 3. Rigid Inclusions*. Acta Metallurgica, **36**(9), (1988), 2411–2416.
- [29] Bordia, R. K. und Scherer, G. W. *On Constrained Sintering: 2. Comparison of Constitutive Models*. Acta Metallurgica, **36**(9), (1988), 2399–2409.
- [30] Bordia, R. K. und Scherer, G. W. *On Constrained Sintering: 1. Constitutive Model For a Sintering Body*. Acta Metallurgica, **36**(9), (1988), 2393–2397.
- [31] Guillon, O., Weiler, L. und Rödel, J. *Anisotropic Microstructural Development During the Constrained Sintering of Dip-Coated Alumina Thin Films*. Journal of the American Ceramic Society, **90**(5), (2007), 1394–1400.
- [32] Green, D. J., Guillon, O. und Rödel, J. *Constrained Sintering: A Delicate Balance of Scales*. Journal of the European Ceramic Society, **28**, (2008), 1451–1466.
- [33] Scherer, G. W. *Sintering Inhomogeneous Glasses: Application to Optical Waveguides*. Journal of Non-Crystalline Solids, **34**(2), (1979), 239–256.

- [34] Bordia, R. und Raj, R. *Sintering Behavior of Ceramic Films Constrained by a Rigid Substrate*. Journal of the American Ceramic Society, **68**(6), (1985), 287–292.
- [35] Garino, T. J. und Bowen, H. K. *Kinetics of Constrained-Film Sintering*. Journal of the American Ceramic Society, **73**(2), (1990), 251–257.
- [36] Zuo, R. Z., Aulbach, E. und Rödel, J. *Viscous Poisson's Coefficient Determined by Discontinuous Hot Forging*. Journal of Materials Research, **18**(9), (2003), 2170–2176.
- [37] Gray, T. J. *Sintering of Zinc Oxide*. Journal of the American Ceramic Society, **37**(11), (1954), 534–539.
- [38] Lee, V. J. und Parravano, G. *Sintering Reactions of Zinc Oxide*. Journal of Applied Physics, **30**(11), (1959), 1735–1740.
- [39] Coble, R. L. *Sintering Crystalline Solids. 2. Experimental Test of Diffusion Models In Powder Compacts*. Journal of Applied Physics, **32**(5), (1961), 793–799.
- [40] Norris, L. F. und Parravano, G. *Sintering of Zinc Oxide*. Journal of the American Ceramic Society, **46**(9), (1963), 449–452.
- [41] Olorunyolemi, T., Birnboim, A., Carmel, Y., Wilson, O. C., Lloyd, I. K., Smith, S. und Campbell, R. *Thermal Conductivity of Zinc Oxide: From Green to Sintered State*. Journal of the American Ceramic Society, **85**(5), (2002), 1249–1253.
- [42] Qin, X. J., Shao, G. J., Liu, R. P. und Wang, W. K. *Sintering Characteristics of Nanocrystalline ZnO*. Journal of Materials Science, **40**(18), (2005), 4943–4946.
- [43] Ewsuk, K. G., Ellerby, D. T. und DiAntonio, C. B. *Analysis of Nanocrystalline and Microcrystalline ZnO Sintering Using Master Sintering Curves*. Journal of the American Ceramic Society, **89**(6), (2006), 2003–2009.
- [44] Roy, T. K., Bhowmick, D., Sanyal, D. und Chakrabarti, A. *Sintering Studies of Nano-Crystalline Zinc Oxide*. Ceramics International, **34**(1), (2008), 81–87.
- [45] Mazaheri, M., Zahedi, A. M. und Sadrnezhaad, S. K. *Two-Step Sintering of Nanocrystalline ZnO Compacts: Effect of Temperature on Densification and Grain Growth*. Journal of the American Ceramic Society, **91**(1), (2008), 56–63.
- [46] Chu, M.-Y., Rahaman, M. N., De Jonghe, L. C. und Brook, R. J. *Effect of Heating Rate on Sintering and Coarsening*. Journal of the American Ceramic Society, **74**(6), (1991), 1217–1225.
- [47] Lange, F. F. *Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability*. Journal of the American Ceramic Society, **72**(1), (1989), 3–15.
- [48] Lange, F. F. *Densification of Powder Compacts: An Unfinished Story*. Journal of the European Ceramic Society, **28**(7), (2008), 1509–1516.
- [49] Chen, I. W. und Wang, X. H. *Sintering Dense Nanocrystalline Ceramics without Final-Stage Grain Growth*. Nature, **404**(6774), (2000), 168–171.
- [50] Mazaheri, M., Hassanzadeh-Tabrizi, S. und Sadrnezhaad, S. *Hot Pressing of Nanocrystalline Zinc Oxide Compacts: Densification and Grain Growth During Sintering*. Ceramics International, **35**(3), (2009), 991–995.
- [51] Xu, G. F., Lloyd, I. K., Carmel, Y., Olorunyolemi, T. und Wilson, O. C. *Microwave Sintering of ZnO at Ultra High Heating Rates*. Journal of Materials Research, **16**(10), (2001), 2850–2858.

- [52] Gao, L., Li, Q., Luan, W. L., Kawaoka, H., Sekino, T. und Niihara, K. *Preparation and Electric Properties of Dense Nanocrystalline Zinc Oxide Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, **85**(4), (2002), 1016–1018.
- [53] Whittemore, O. J. und Varela, J. A. *Initial Sintering of ZnO*. Journal of the American Ceramic Society, **64**(11), (1981), C154–C155.
- [54] Auffrédic, J.-P., Boultif, A., Langford, J. I. und Louër, D. *Early Stages of Crystal-lite Growth of ZnO Obtained from an Oxalate Precursor*. Journal of the American Ceramic Society, **78**(2), (1995), 323–328.
- [55] Martin, L. P. und Rosen, M. *Correlation Between Surface Area Reduction and Ul-trasonic Velocity in Sintered Zinc Oxide Powders*. Journal of the American Ceramic Society, **80**(4), (1997), 839–846.
- [56] Boesen, G. F. und Jacobs, J. E. *ZnO Field-Effect Transistor*. Proceedings of the Institute of Electrical and Electronics Engineers, **56**(11), (1968), 2094–2095.
- [57] Hoffman, R. L., Norris, B. J. und Wager, J. F. *ZnO-Based Transparent Thin-Film Transistors*. Applied Physics Letters, **82**(5), (2003), 733–735.
- [58] Fortunato, E. M. C., Barquinha, P. M. C., Pimentel, A. C. M. B. G., Goncalves, A. M. F., Marques, A. J. S., Martins, R. F. P. und Pereira, L. M. N. *Wide-Bandgap High-Mobility ZnO Thin-Film Transistors Produced at Room Temperature*. Applied Physics Letters, **85**(13), (2004), 2541–2543.
- [59] Norris, B. J., Anderson, J., Wager, J. F. und Keszler, D. A. *Spin-Coated Zinc Oxide Transparent Transistors*. Journal of Physics D: Applied Physics, **36**(20), (2003), L105.
- [60] Noh, Y. Y., Cheng, X. Y., Sirringhaus, H., Sohn, J. I., Welland, M. E. und Kang, D. J. *Ink-Jet Printed ZnO Nanowire Field Effect Transistors*. Applied Physics Letters, **91**(4), (2007), 043109.
- [61] Faber, H., Burkhardt, M., Jedaa, A., Kälblein, D., Klauk, H. und Halik, M. *Low-Temperature Solution-Processed Memory Transistors Based on Zinc Oxide Nanopar-ticles*. Advanced Materials, **21**(30), (2009), 3099–3104.
- [62] Schneider, J. J., Hoffmann, R. C., Engstler, J., Klyszcz, A., Erdem, E., Jakes, P., Eichel, R.-A., Pitta-Bauermann, L. und Bill, J. *Synthesis, Characterization, Defect Chemistry, and FET Properties of Microwave-Derived Nanoscaled Zinc Oxide*. Chemistry of Materials, **22**(7), (2010), 2203–2212.
- [63] Gregg, S. J. und Sing, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, London, 2. Auflage, 1982.
- [64] Stech, M. *Sintern von nanokristallinen Titandioxidfilmen mit geometrischen Ein-schränkungen*. Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt, 1999.
- [65] Brunauer, S., Emmett, P. H. und Teller, E. *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society, **60**(2), (1938), 309–319.
- [66] ASTM C 20-92. *Standard Test Method for Apparent Porosity, Water Adsoption, Apparent Specific Gravity and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water*, 1992.
- [67] ASTM E 112-95. *Standard Test Method for Determining Average Grain Size*, 1995.
- [68] Daniel, C. und Mücklich, F. *Quantifizierung periodischer Oberflächenstrukturen mit-tels Weißlichtinterferometrie*. Praktische Metallographie Sonderband, **35**, (2004), 405.

- [69] Fischer-Cripps, A. C. *Nanoindentation*. Springer, New York, 2002.
- [70] Oliver, W. C. und Pharr, G. M. *An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic-Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments*. Journal of Materials Research, **7**(6), (1992), 1564–1583.
- [71] Mencik, J., Munz, D., Quandt, E., Weppelmann, E. R. und Swain, M. V. *Determination of Elastic Modulus of Thin Layers Using Nanoindentation*. Journal Of Materials Research, **12**(9), (1997), 2475–2484.
- [72] Gao, H., Chiu, C.-H. und Lee, J. *Elastic Contact Versus Indentation Modeling of Multi-Layered Materials*. International Journal of Solids and Structures, **29**(20), (1992), 2471–2492.
- [73] Kovacik, J. *Correlation Between Poisson's Ratio and Porosity in Porous Materials*. Journal of Materials Science, **41**(4), (2006), 1247–1249.
- [74] Louër, D., Vargas, R. und Auffrédic, J.-P. *Morphological Analysis and Growth of Crystallites During Annealing of ZnO*. Journal of the American Ceramic Society, **67**(2), (1984), 136–141.
- [75] Kouna Njiwa, A. B., Aulbach, E., Rödel, J. und Neubrand, A. *Mechanical Properties of Dry-Pressed Powder Compacts: Case Study on Alumina Nanoparticles*. Journal of the American Ceramic Society, **89**(8), (2006), 2641–2644.
- [76] Lange, F. F. *Sinterability of Agglomerated Powders*. Journal of the American Ceramic Society, **67**(2), (1984), 83–89.
- [77] Chen, P.-L. und Chen, I.-W. *Sintering of Fine Oxide Powders: I, Microstructural Evolution*. Journal of the American Ceramic Society, **79**(12), (1996), 3129–3141.
- [78] Reed, J. S. *Principles of Ceramics Processing*. John Wiley & Sons Inc., New York, 1994.
- [79] Exner, H. E. *Principles of Single Phase Sintering*, Band 1 von *Reviews on Powder Metallurgy and Physical Ceramics*. Freund Publishing House, Tel Aviv, 1979.
- [80] Zimmermann, A., Hoffman, M., Flinn, B. D., Bordia, R. K., Chuang, T.-J., Fuller, E. R. und Rödel, J. *Fracture of Alumina with Controlled Pores*. Journal of the American Ceramic Society, **81**(9), (1998), 2449–2457.
- [81] Sudre, O. und Lange, F. F. *The Effect of Inclusions on Densification: III, The Desintering Phenomenon*. Journal of the American Ceramic Society, **75**(12), (1992), 3241–3251.
- [82] Exner, H. E. und Müller, C. *Particle Rearrangement and Pore Space Coarsening During Solid-State Sintering*. Journal of the American Ceramic Society, **92**(7), (2009), 1384–1390.
- [83] Green, D. J., Brezny, R. und Nader, C. *The Elastic Behavior of Partially-Sintered Materials*. Materials Research Society Symp. Proc., **119**, (1988), 43–48.
- [84] Kraft, O. und Volkert, C. A. *Mechanical Testing of Thin Films and Small Structures*. Advanced Engineering Materials, **3**(3), (2001), 99–110.
- [85] Neubrand, A. und Hess, P. *Laser Generation and Detection of Surface Acoustic-Waves: Elastic Properties of Surface-Layers*. Journal of Applied Physics, **71**(1), (1992), 227–238.
- [86] Fang, T.-H., Chang, W.-J. und Lin, C.-M. *Nanoindentation Characterization of ZnO Thin Films*. Materials Science and Engineering: A, **452-453**, (2007), 715–720.



- 
- [87] Fang, T. H. und Kang, S. H. *Mechanical Property Evaluation of ZnO Thin Films Using Nanoindentation and Scanning Probe Microscope*. Smart Materials, **55-57**, (2008), 609–612.
- [88] Bunting, E. N. *Phase Equilibria in the System SiO<sub>2</sub>-ZnO*. Journal of the American Ceramic Society, **13**(1), (1930), 5–10.
- [89] Mayer, G., Fonin, M., Rüdiger, U., Schneider, R., Gerthsen, D., Janßen, N. und Bratschitsch, R. *The Structure and Optical Properties of ZnO Nanocrystals Embedded in SiO<sub>2</sub> Fabricated by Radio-Frequency Sputtering*. Nanotechnology, **20**(7), (2009), 075601.
- [90] Ma, J. G., Liu, Y. C., Xu, C. S., Liu, Y. X., Shao, C. L., Xu, H. Y., Zhang, J. Y., Lu, Y. M., Shen, D. Z. und Fan, X. W. *Preparation and Characterization of ZnO Particles Embedded in SiO<sub>2</sub> Matrix by Reactive Magnetron Sputtering*. Journal of Applied Physics, **97**(10), (2005), 103509.
- [91] Tani, T., Mädler, L. und Pratsinis, S. E. *Synthesis of alpha-Willemite Nanoparticles by Post-Calcination of Flame-Made Zinc Oxide/Silica Composites*. Particle and Particle Systems Characterization, **19**(5), (2002), 354–358.
- [92] Canikoğlu, N., Toplan, N., Yildiz, K. und Toplan, H. O. *Densification and Grain Growth of SiO<sub>2</sub>-Doped ZnO*. Ceramics International, **32**(2), (2006), 127–132.
- [93] Zhang, M., Zhai, W. und Chang, J. *Preparation and Characterization of a Novel Willemite Bioceramic*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, **21**(4), (2010), 1169–1173.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Markus König  
Liebfrauenstraße 5  
64289 Darmstadt

Geb. am 08.01.1981 in Lüdenscheid

ledig

## Schulbildung

1987–1991	Grundschule in Lüdenscheid
1991–2000	Geschwister-Scholl-Gymnasium in Lüdenscheid
2000	Allgemeine Hochschulreife (Abitur)

## Studium

2001–2006	Studium der Materialwissenschaft an der Technischen Universität Darmstadt
2003	Vordiplom
2005/06	Diplomarbeit im Fachgebiet Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe <i>Herstellung und Charakterisierung eines Kupfer-Aluminiumoxid-Verbundwerkstoffs mit Durchdringungsgefüge</i>
2006	Abschluss: Diplom-Ingenieur Materialwissenschaft

## Promotion

2006–2010	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Projekt MerckLab an der Technischen Universität Darmstadt im Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Fachgebiet Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe bei Prof. Dr. Jürgen Rödel
2006–2011	Promotion im Fachgebiet Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe unter Betreuung von Prof. Dr. Jürgen Rödel <i>Herstellung und Charakterisierung des Sinterverhaltens von dünnen Schichten und Massivkörpern aus nanoskaligem Zinkoxid</i>
07–10/2008	Forschungsaufenthalt an der University of New South Wales in Sydney, Australien

## Beruf

seit 12/2010	Projektleiter Entwicklung bei W.C. Heraeus in Hanau
--------------	-----------------------------------------------------





# Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

## Veröffentlichungen

König, M., Höhn, S., Hoffmann, R., Suffner, J., Lauterbach, S., Weiler, L., Guillon, O. und Rödel, J. *Sintering of Hierarchically Structured ZnO*. Journal of Materials Research **25**(11), (2010), 2125–2134.

## Konferenzbeiträge

### Vortrag

**International Conference on Sintering - Sintering 2008, La Jolla (USA),  
16.–20.11.2008**

*Thin Film Sintering of Zinc Oxide*

König, M., Weiler, L., Rödel, J. und Hoffman, M.

### Poster

**DGM/DKG Jahrestagung - Symposium für Hochleistungskeramiken 2009,  
Aachen, 23.–24.03.2009**

*Thin Film Sintering of Zinc Oxide*

König, M., Weiler, L., Rödel, J. und Hoffman, M.



# Eidesstattliche Erklärung

Markus König  
Liebfrauenstraße 5  
64289 Darmstadt

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Von mir wurde weder an der Technischen Universität Darmstadt noch an einer anderen Hochschule ein Promotionsversuch unternommen.

Markus König  
Darmstadt, den 07. Januar 2010